ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

GEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

K. CLUSIUS · C. WAGNER

192. BAND — HEFT 5/6 — SEPTEMBER [illegible]

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

[illegible]

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

K. Clusius und *W. Schanzer*, Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren. V. Der Mechanismus der Methanbildung bei der Elektrolyse der Essigsäure. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 4. 43) 273

Oswald Kubaschewski, Zur Thermochemie von Legierungen. XI. Schmelzwärme, Schmelzentropie und Ordnungszustand einiger Gold- und Silberlegierungen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 24. 4. 43) 292

A. Neuhaus, Orientierte Abscheidung von Alizarin und anderen Anthracenabkömmlingen auf anorganischen Trägergittern. (Mit 15 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 17. 5. 43) 300

Hans Nowotny und *Helmut Zahn*, Zum Aufbau der Faserproteine. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 5. 43) 332

B. Lundén, Die Kompressibilität von Elektrolytlösungen. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 4. 43) 345

L. Hertelendi, Zur Löslichkeit der Nicotinsäure (β-Pyridincarbonsäure, Vitamin B Faktor). (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 28. 4. 43) 379

Preisaufgabe der Fürstl. Jablonowskischen Gesellschaft der Wissenschaften . . . 381

Bücherschau.

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. I 382

H. Greinacher, Ergänzungen zur Experimentalphysik 383

E. Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 6. Aufl. 383

A. Burkhardt, Technologie der Zinklegierungen. 2. erweiterte Aufl. 384

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. 385

Neue Bücher 386

Autorenregister von Band 192 387

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

O. R. Foz Gazulla und *S. Senent Pérez*, Über die Druckabhängigkeit der Wärmeleitung und die Bildung von Doppelmolekeln im Schwefeldioxyd. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 20. 7. 43.)

G. V. Schulz, Über Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Diffusionskonstante und den mit der Ultrazentrifuge ermittelten Größen bei Nichtzutreffen der Grenzgesetze für verdünnte Lösungen. (Eingegangen am 30. 7. 43.)

L. Kahovec und *K. W. F. Kohlrausch*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 148: Stickstoffkörper XXVIII: Nitrile von Aminosäuren und Verwandtes. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 30. 7. 43.)

Kurt Heß und *Heinz Kiessig*, Über Langperioden-Interferenzen und micellaren Faserfeinbau bei vollsynthetischen Fasern (Polyamide und Polyester). (Mit 15 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 43.)

M. Straumanis und *W. Stahl*, Die gegenseitige Löslichkeit im ternären System Cadmium-, Kobalt-, Zinnquecksilberrhodanid. III. Die binären Mischkristallreihen. Das ternäre System. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 13. 8. 43.)

H. Ott, Röntgenuntersuchungen an normalen primären Alkoholen mit langen Kohlenstoffketten. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 8. 43.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren.

V. Der Mechanismus der Methanbildung bei der Elektrolyse der Essigsäure*).

Von

K. Clusius und W. Schanzer.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 43.)

Bei kleinen Stromdichten von 0'010 A/cm² abwärts tritt bei der Elektrolyse der Essigsäure an der Anode neben Äthan auch Methan auf. Mit Hilfe von schwerem Wasserstoff wird festgestellt, daß an der Entstehung des Methans das Lösungsmittel unbeteiligt ist. Die Methanbildung erfolgt dadurch, daß die Methylgruppe einer Essigsäuremolekel eine $C-H$-Bindung einer zweiten Essigsäuremolekel sprengt und sich zu Methan hydriert. An Stelle der das fehlende H-Atom liefernden Essigsäure können andere organische Verbindungen, z. B. C_2H_5OH oder CH_3OH treten; doch wird stets nur kohlenstoffgebundener Wasserstoff angegriffen. Die Peroxydtheorie vermag diese Beobachtungen nicht zu erklären. Dagegen wird die Annahme, daß freie Methylradikale als Zwischenprodukte auftreten, allen Tatsachen gerecht. Bei hohen Stromdichten ist auch die Methylkonzentration groß, und es überwiegt die Dimerisierung der Radikale jede andere Reaktion an der Anode:

$$CH_3COO' - e^- \rightarrow CH_3COO$$
$$CH_3COO \rightarrow CH_3 + CO_2 + \sim 10 \text{ kcal}$$
$$2\,CH_3 \rightarrow C_2H_6 + 94 \text{ kcal}$$

Bei sinkenden Stromdichten tritt diese Reaktion mehr und mehr zurück, um der energetisch ungünstigeren Folge

$$CH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CH_2COOH + \sim 6 \text{ kcal}$$

oder

$$CH_3 + C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + C_2H_4OH + \sim 6 \text{ kcal}$$

Platz zu machen. Die dehydrierten organischen Reste werden anodisch zu Wasser und CO_2 verbrannt, wie an der Zusammensetzung des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs unmittelbar nachgewiesen werden kann. Auf die energetisch ausgezeichnete Stellung des vierten Wasserstoffatoms im Methan, die den vorliegenden Mechanismus überhaupt erst ermöglicht, wird nachdrücklich hingewiesen.

Aufgabenstellung.

1. Bei der Elektrolyse der Essigsäure und ihrer Salze in wässeriger Lösung entsteht an der Anode Äthan als auffälligstes Reaktionsprodukt neben Kohlendioxyd. Frühere Versuche haben bewiesen, daß

*) IV. Der Mechanismus der Äthan-, Butan- und Alkoholbildung bei der Elektrolyse der Propionsäure. A. Kruis und W. Schanzer, Z. physik. Chem. (A) 191 (1942) 301.

das Lösungsmittel in den Mechanismus der Äthanbildung nicht eingreift. So liefert CH_3COONa gelöst in D_2O reines C_2H_6; CD_3COONa in H_2O dagegen reines C_2D_6[1]). Demnach ist die Zusammensetzung des Äthans durch die Natur der Acetationen eindeutig bestimmt und unabhängig vom jeweiligen Lösungsmittel. Auf diese Tatsache werden wir bei der Auswertung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mehrfach zurückkommen, denn sie liefert ein elegantes Mittel, um die jeweilige Zusammensetzung der Methylgruppe der Essigsäure aus der Analyse des entwickelten Äthans abzuleiten.

Die Äthan- und Kohlendioxydbildung ist keineswegs die einzige Umsetzung an der Anode; gleichzeitig entstehen je nach den Versuchsbedingungen noch Methylalkohol, Methylacetat, Formaldehyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Äthylen und Methan. Es findet also außer der formal gut verständlichen Alkohol- und Esterbildung noch ein schrittweiser, vorwiegend oxydativer Abbau der Essigsäure statt. Überraschend ist dieses Ergebnis nicht, denn das Abscheidungspotential der Acetationen liegt bei 2·14 V, während die reversible Zersetzungsspannung des Wassers nur 1·23 V beträgt. Es können also keine Acetationen entladen werden, ohne daß nicht auch zugleich Sauerstoff an der Anode auftritt.

2. Merkwürdiger als die Oxydationsprozesse ist das Auftreten von Methan, denn es erscheint paradox, daß die Essigsäure an der Anode bis zum Methan reduziert werden kann. Seine Bildung wurde zuerst von Baur beobachtet und von Shukla und Walker genauer untersucht[2]). Diese Forscher haben eine eigentümliche Beziehung zwischen der Äthan- und Methanbildung festgestellt. Bei der Elektrolyse konzentrierter Acetatlösungen und hoher Stromdichte ist in den gasförmigen Produkten nur Äthan, aber kein Methan nachzuweisen. Erst bei kleinen Stromdichten, etwa von 0·01 A/cm² abwärts, tritt Methan auf. Seine Menge nimmt mit weiter sinkender Stromdichte auf Kosten des Äthans immer mehr zu, bis es bei 0·001 A/cm² dieses Gas schließlich um das Fünffache übertrifft. Die zu den beiden Kohlenwasserstoffen führenden Reaktionen sind also miteinander gekoppelt, eine Tatsache, die bei allen Deutungsversuchen berücksichtigt und in erster Linie erklärt werden muß.

[1]) P. Hölemann und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 261.

[2]) E. Baur, Z. Elektrochem. 29 (1923) 105. S. N. Shukla und O. J. Walker, Trans. Faraday Soc. 27 (1931) 35, 722; 28 (1932) 457.

3. Wir haben mit Hilfe von schwerem Wasserstoff als Indikator einen vertieften Einblick in den Mechanismus der Methanbildung gewinnen können. Dabei ergaben sich neue Anhaltspunkte für die schon früher vertretene Auffassung, daß bei der Elektrolyse der Essigsäure und ihrer Salze als Zwischenprodukte freie Methylradikale auftreten, die sowohl für die Äthan- wie die Methanbildung verantwortlich sind. Für die Annahme von Peroxyden und ihren Zersetzungsprodukten besteht dagegen kein Anlaß, wenn auch vereinzelte Beobachtungen mit dieser Auffassung nicht in unmittelbarem Widerspruch stehen. Ein Teil der neuen Versuche kann jedoch mit der Peroxydtheorie auf keinen Fall in Einklang gebracht werden, während die Radikaltheorie sie nicht nur formal, sondern auch in energetischer Beziehung befriedigend deutet, so daß wir dieser letzteren Betrachtungsweise unter allen Umständen den Vorzug geben müssen.

Versuchsanordnung.

1. Wegen der Kostspieligkeit von schwerem Wasser und schwerer Essigsäure mußten die Versuche mit möglichst kleinen Substanzmengen und in entsprechend kleinen Elektrolyseuren durchgeführt werden. Bei den geringen Stromstärken, die zur Methanbildung notwendig sind, war daher die Ausdehnung der Elektrolysen auf Zeiten von einer Woche und noch länger notwendig, um genügend Gas zur Analyse zu haben. Ferner mußte ein Verfahren ausgearbeitet werden, um das zunächst entwickelte Gasgemisch, das Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthan, Methan und Wasserdampf enthielt, sauber in seine Bestandteile zu zerlegen, damit sie mit der Gaswaage auf ihre isotope Zusammensetzung hin geprüft werden konnten. An die Güte der Trennung werden dabei ungewöhnliche Anforderungen gestellt, die im Hinblick auf die geringen Gasmengen — im Durchschnitt etwa 75 cm³ Methan und 50 cm³ Äthan — schwierig zu erfüllen sind. Schon 0·2% O_2 oder CO würden das Molgewicht des Methans um 0·03 Einheiten erhöhen. Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß man berücksichtigen, daß zwar die Gaswaage die Gasdichte auf $\pm 0{\cdot}1\%$ genau liefert, daß aber etwaige Verunreinigungen eher ein zu hohes als ein zu niedriges Molgewicht des Methans bewirken, da die Entfernung der letzten O_2- und CO-Spuren ungleich schwieriger als die restlose Beseitigung des Wasserstoffs ist. Beim Äthan bewirkt der Einfluß von Verunreinigungen — CH_4 und C_2H_4 — dagegen eher ein zu kleines Molgewicht.

2. Zur Untersuchung diente die in Abb. 1 skizzierte Anordnung, die links den Elektrolysen-, rechts den Analysenteil zeigt. In den nur 8 cm³ fassenden Elektrolyseur *El* sind in 4 mm Abstand zwei blanke Platinbleche von 3 × 1·5 cm Kantenlänge eingeschmolzen. Die Elektrolysengase perlen durch drei *KOH*-Waschfläschchen ähnlicher Abmessung, in denen das Kohlendioxyd absorbiert wird, und treten durch ein Quecksilberventil *Hg* unter Atmosphärendruck in die evakuierten Vorratsgefäße *A*, *M* und *E* ein. Die Unterteilung verfolgte den Zweck, das am Anfang, in der Mitte und am Ende entwickelte Gas getrennt auffangen und untersuchen zu können, falls dies wünschenswert war.

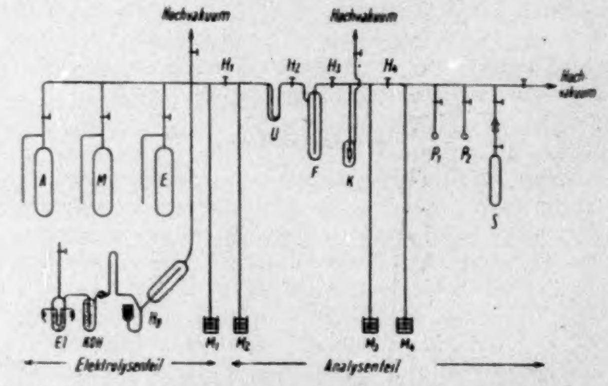


Abb. 1. Anordnung zur Untersuchung des Mechanismus der Methanbildung bei der Elektrolyse der Essigsäure.

Für Versuch 4 erwies es sich als notwendig, noch einen zweiten Elektrolyseur von 8 cm³ Inhalt mit zwei runden Platinscheibchen von nur 0·4 cm Durchmesser zu verwenden; für diesen wurde die links vom Hahn H_1 befindliche Anordnung nochmals vorgesehen. Die Elektrolyseure konnten samt den *KOH*-Fläschchen zur Reinigung und Füllung durch einen Schliff abgenommen und wieder angesetzt werden.

3. Der Analysenteil ist mit Hähnen von 1 mm Bohrung und nur 2 mm weiten Rohrleitungen versehen. Der wichtigste Bestandteil ist die Mikrofraktionierkolonne *K*, deren Einzelheiten auf Abb. 2 zu erkennen sind. Sie hat sich zur Reinigung von kleinen Gasmengen bewährt (30 bis 200 cm³) und gestattet, selbst noch 1 bis 2 Tropfen eines flüssigen Gases der Rektifikation zu unterwerfen. Die eigentliche

Blase *B* ist von einem Vakuummantel umgeben, ihr unterster kapillarer Ansatz kann durch einen in die Oberfläche eingeschmolzenen Platindraht von 0·15 mm Stärke geheizt werden. Ein eigentliches Sieden darf nicht stattfinden, sondern nur eine Verdampfung von der Oberfläche her bei lebhafter Konvektion in der Flüssigkeit, die mit einer Lupe beobachtet wird. Das Rohrstück oberhalb des Vakuummantels dient als Dephlegmator. Seine wirksame Länge wird durch die unten offene Glocke *G* begrenzt, so daß die Berührungsfläche mit dem Bad unabhängig vom Stand der Kühlflüssigkeit stets dieselbe Größe hat. Die Wirksamkeit des Geräts läßt sich durch Variation der Länge des im Vakuummantel gelegenen Rohrteils in gewissen Grenzen ändern, wobei freilich eine größere wirksame Länge eine größere Flüssigkeitsmenge zur Ausbildung des rücklaufenden Kondensfilms bedingt.

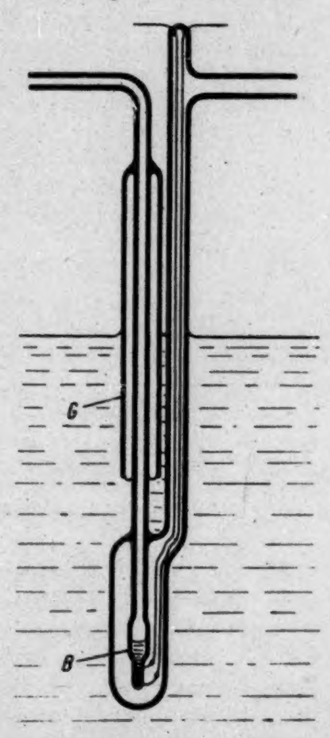


Abb. 2. Mikrokolonne zur Rektifikation von flüssigen Gasen (30 bis 200 cm³ unter Normalbedingungen).

4. Die Abtrennung des **Wasserstoffs** geschieht in der Weise, daß die Ausfriertasche *U* mit flüssigem Stickstoff und die enge lange Falle *F* mit flüssigem Wasserstoff gekühlt werden, worauf man die Gase langsam einströmen und den nicht kondensierten Wasserstoff in die Gaspipette *S* übertreten läßt. Der Druck darf dabei nicht über 200 mm *Hg* liegen, um eine Kondensation von Deuterium in *F* sicher zu vermeiden. Man kann die überströmende Wasserstoffmenge dadurch erheblich vergrößern, daß man die Pipette *S* mit flüssigem Stickstoff kühlt; der Restwasserstoff wird weggepumpt.

5. Bei dieser Behandlung bleibt das Äthan bevorzugt in *U*, das **Methan** dagegen in *F* zurück. Letzteres wird nach der Rückführung

des Äthans in die Sammelkolben wieder verdampft und mehrmals in die mit abgepumptem Stickstoff auf 63° abs. gekühlte Falle F bei kleinem Druck kondensiert, wobei die Verunreinigungen an H_2 bzw. HD und D_2, N_2, CO und O_2 größtenteils weggepumpt werden können. An diese Vorreinigung schloß sich die Rektifikation in der Kolonne K an, die von flüssigem Sauerstoff oder besser von einem auf 95° abs. gekühlten Propanbad umgeben war. Die einzelnen Fraktionen wurden in die Kölbchen P_1 oder P_2 eingefroren. Mit der Mittelfraktion wurde die Rektifikation zweckmäßig nochmals wiederholt. In entsprechender Weise wird schließlich in der Kolonne reines Äthan von den verunreinigenden Resten an Methan, Äthylen, Wasser, Ester und Methylalkohol abgetrennt.

6. Schwere Essigsäure, CD_3COOD, wurde durch mehrfachen Austausch von Malonsäure mit schwerem Wasser und anschließende Dekarboxylierung gewonnen. Der Deuteriumgehalt betrug 97·2%, wie aus dem Molgewicht 35·94 ± 0·03 des bei einer KOLBE-Elektrolyse gebildeten Äthans hervorgeht. Lösungen der Säure CH_3COOD in D_2O stellten wir durch Deuterolyse von reinem Essigsäureanhydrid mit der passenden Menge D_2O bei Zimmertemperatur her. Die übrigen Chemikalien waren reinste Qualitäten von Merck.

Ergebnisse.

1. Versuch. Um die Zuverlässigkeit der Anordnung und die Sauberkeit der Gastrennung zu prüfen, wurde zunächst ein Blindversuch mit gewöhnlichen, nur leichten Wasserstoff enthaltenden Verbindungen angestellt. Eine 4·5 norm. Essigsäure wurde zur Hälfte mit K_2CO_3 neutralisiert, so daß der Elektrolyt nicht alkalisch werden konnte, wenn der Versuch rechtzeitig abgebrochen wurde. Die Elektrolyse erfolgte bei einer Stromdichte von 0·002 A/cm².

Methan (gefunden): 16·05 ± 0·02; berechnet für CH_4: 16·04. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend, so daß die Hauptversuche in Angriff genommen werden konnten.

2. Versuch. Bei den weiteren Versuchen ließen wir uns von folgender Überlegung leiten. Offenbar ist bei der Methanbildung nur die Herkunft eines Wasserstoffatoms zweifelhaft; denn drei Wasserstoffatome stammen sicher aus der Methylgruppe der Essigsäure, die durch den zu erforschenden Mechanismus zu Methan hydriert wird. Das vierte Wasserstoffatom kann nun entweder vom Wasser bzw. aus der Karboxylgruppe oder von der Methylgruppe einer anderen Essig-

säuremolekel herrühren — eine weitere Möglichkeit besteht nicht. Darüber läßt sich durch Elektrolyse von CH_3COOD in D_2O sofort Klarheit gewinnen.

Eine 4·95 norm. Lösung von CH_3COOD in schwerem Wasser (98·6% D_2O) wurde mit K_2CO_3 versetzt, bis die Säure zur Hälfte abgestumpft war. Die Stromdichte betrug 0·002 A/cm².

Methan (gefunden): 16·06±0·02; berechnet für CH_4 16·04.

Äthan (gefunden): 29·97±0·03; berechnet für C_2H_6 30·06.

Das entstandene Methan ist leicht und enthält kein Deuterium — ein im ersten Augenblick überraschender Befund. Demnach stammt das vierte Wasserstoffatom mit Sicherheit aus der Methylgruppe einer zweiten Essigsäuremolekel und keinesfalls aus dem Lösungswasser. Dieses Ergebnis wird weiterhin im Mittelpunkt unserer Versuche und Überlegungen stehen. Das um 0·3% zu niedrige Molgewicht des Äthans ist durch noch vorhandene C_2H_4- und CH_4-Spuren bedingt, die wir bei den ersten Versuchen noch nicht so sauber abzutrennen verstanden, wie es bei fortschreitender Übung später der Fall war.

Das Ergebnis, daß das Lösungswasser auf die Zusammensetzung des Methans überhaupt keinen Einfluß haben sollte, kam uns so bemerkenswert vor, daß wir den D-Gehalt des Elektrolyten nach dem Versuch prüfen wollten, um sicher zu sein, daß schweres Wasser verwendet worden war. Dazu schickten wir durch ihn einen Strom von 0·1 A und untersuchten die Zusammensetzung des entstehenden Wasserstoffs:

Wasserstoff gefunden: 3·700 entsprechend 83·7% D.

Eine Verwechslung von schwerem mit leichtem Wasser beim Ansetzen der Lösungen hatte also nicht stattgefunden — und dennoch enthielt der entwickelte Wasserstoff nicht so viel Deuterium, wie man nach dem ursprünglichen D-Gehalt des Wassers von 98·6% hätte erwarten sollen. Selbst wenn man die bevorzugte Entwicklung von leichtem Wasserstoff bei der Elektrolyse in Betracht zieht, mußte die Verminderung des D-Gehaltes im gebildeten Gas noch eine andere Ursache haben. Die Elektrolyse allein hätte einen mittleren Trennfaktor von etwa 15 zur Erklärung der außerordentlichen Erniedrigung des D-Gehalts verlangt; solche hohen Werte sind bei der Anwesenheit von organischen Substanzen und unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen nie beobachtet worden. Daher blieb nur die Annahme, daß die fortschreitende Zerstörung eines Teils der

Essigsäure, und zwar vorzüglich der Molekeln, die das vierte Wasserstoffatom bei der Methanbildung liefern, die wahre Ursache für die Verdünnung des schweren Wassers mit leichtem ist.

3. Versuch. Um mehr Einzelheiten des Bruttovorganges der Zerstörung der Essigsäure zu erfassen, wurde 4·5 norm. CH_3COOD gelöst in 99·6% D_2O zur Hälfte mit K_2CO_3 neutralisiert und bei einer Stromdichte von 0·002 A/cm² mit 2·10 A-Std. elektrolysiert. Die Gase wurden dieses Mal nicht mit KOH gewaschen, sondern statt dessen bei −80° zur Trocknung durch ein U-Rohr geleitet und nacheinander in den Kolben A, M und E aufgefangen. Der Elektrolyt war nach Beendigung des Versuches alkalisch.

Die gesamte entwickelte Wasserstoffmenge betrug 848·2 cm³; sie entspricht einer Stromausbeute von 97%. Das Molgewicht des Wasserstoffs nahm während der Elektrolyse dauernd ab, wie durch die Kreise auf Abb. 3 veranschaulicht ist.

Molgewicht des Wasserstoffs im Kolben A 3·954 entsprechend 96·3% D
„ „ „ „ „ M 3·857 „ 91·5% D
„ „ „ „ „ E 3·777 „ 87·5% D

Es findet danach bei kleiner Stromdichte eine weitgehende Verbrennung der Essigsäure statt, die zu Produkten (vermutlich Wasser) führt, deren Wasserstoff mit den D-Atomen des Wassers austauschfähig ist.

Auch im vorliegenden Fall war das Methan deuteriumfrei, womit das Ergebnis des zweiten Versuchs bestätigt ist.

Methan (gefunden): 16·09 ± 0·02, berechnet CH_4 16·04.

Die Totalanalyse der in A, M und E aufgefangenen Gase ergab folgende Verhältnisse:

		Wasserstoff	CH_4	C_2H_6	CO_2	$O_2 + (CO)$
0·316 A-Std. A	cm³	116·0	15·1	16·1	111·0	1·8
	%	44·6	5·8	6·2	42·7	0·7
1·408 A-Std. M	cm³	550·7	68·8	34·4	386·0	3·1
	%	52·8	6·6	3·3	37·0	0·3
0·369 A-Std. E	cm³	181·5	19·0	15·9	56·1	2·5
	%	66·0	6·9	5·8	20·4	0·9

Die prozentuale Wasserstoffmenge nimmt mit fortschreitender Elektrolyse dauernd zu. Dieses Verhalten ist auf die zunehmende Verarmung an Acetationen zurückzuführen, deren Abscheidung vor-

wiegend gasförmige Produkte liefert. Später kommen an der Anode immer mehr OH'-, HCO_3'- und CO_3''-Ionen zur Entladung. Diese liefern neben CO_2 nur wenig O_2, da die OH-Radikale überwiegend zur Verbrennung unangegriffener Essigsäure weiter verbraucht werden. Sämtliche denkbaren Abbauprodukte der Essigsäure sind gegen Oxydation weniger stabil als diese selbst, z. B. Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und dergleichen. Diese könnten sich daher höchstens spurenweise im Elektrolyten halten, was für die noch relativ stabile Bernsteinsäure unmittelbar festgestellt ist[3]). Fällt also eine Essigsäuremolekel etwa durch Dehydrierung ihrer Methylgruppe der partiellen Oxydation anheim, so wird sie mit großer Wahrscheinlichkeit total verbrannt. Da bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen auch nur wenig flüssige Reaktionsprodukte gebildet werden, sollten sich die zu C_2H_6, CH_4 und CO_2 führenden Umsetzungen durch folgende Bruttogleichungen beschreiben lassen, die wir der Einfachheit halber nur für leichten Wasserstoff hinschreiben:

	Anode	Kathode	
$2\,CH_3COOH$	$\rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2$	H_2	(1)
$2\,CH_3COOH + 3\,H_2O$	$\rightarrow CH_4 + 3\,CO_2 + H_2O$	$4\,H_2$	(2)
$CH_3COOH + 4\,H_2O$	$\rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$	$4\,H_2$	(3)

Dabei sind die in Gleichung (2) und (3) eingeführten Wassermolekeln nur soweit an der Reaktion beteiligt, als sie die zur Oxydation notwendigen Hydroxylradikale liefern.

Der Hauptteil der Elektrolyse, bei dem die Gase in M gesammelt wurden, läßt sich unter diesen Gesichtspunkten ganz gut verstehen. Bei A war die Lösung noch nicht mit den Gasen ins Sättigungsgleichgewicht getreten, und bei E war der Elektrolyt alkalisch, so daß schon deshalb zu wenig CO_2 entwickelt wurde. Für den Kolben M ergibt sich folgende Bilanz:

Nach Gleichung (1)	34·4 cm³ C_2H_6 entsprechen	34·4 cm³ H_2 und	68·8 cm³ CO_2
„ „ (2)	68·8 „ CH_4 „	275·2 „ „ „	206·4 „ „
Ferner	3·1 „ O_2 „	6·2 „ „ „	— „ „
Insgesamt berechnet:		315·8 cm³ H_2 und	275·2 cm³ CO_2
„ gefunden:		550·7 „ „ „	386·0 „ „
Es bleiben für Gleichung (3):		234·9 cm³ H_2 und	110·8 cm³ CO_2,

die sich wie 2·12 : 1 statt wie 2 : 1 verhalten. Die Übereinstimmung ist ausreichend, wenn man die Häufung der Fehler auf das Ergebnis berücksichtigt. Tatsächlich sind von 550·7 cm³ H_2 nur $234{\cdot}9 - 2 \cdot 110{\cdot}8 = 13{\cdot}3$ cm³ oder 2·4% durch obiges Schema nicht erklärt.

---

[3]) F. Fichter und L. Pannizon, Helv. chim. Acta 15 (1932) 1004.

4. Versuch. Um zu zeigen, daß eine weitgehende Zerstörung der Essigsäure nur bei kleiner Stromdichte stattfindet und mit der Methanbildung ursächlich verknüpft ist, wurde folgender Versuch gemacht. Eine 4·6 norm. Lösung von CH_3COOD in D_2O wurde zur Hälfte mit K_2CO_3 neutralisiert, in zwei gleiche Teile geteilt und mit jeder Hälfte einer der beiden auf S. 276 erwähnten Elektrolyseure beschickt, die mit einem Kupfercoulometer hintereinandergeschaltet waren. Die durchgesandte Strommenge war so groß, daß sie das 1·08fache an überhaupt vorhandenen Acetationen entladen konnte, falls nur diese an der Anode entladen werden, was freilich nicht zutrifft.

Im Coulometer abgeschieden: 1·216 g Cu entsprechend 428 cm³ Wasserstoff. Die entwickelten Wasserstoffmengen stimmen damit nahe überein:

Elektrolyseur 1: Stromdichte 0·002 A/cm², gefunden 423 cm³ Wasserstoff.
„ 2: „ 0·090 „ „ 419 „ „

Es stellte sich heraus, daß bei der hohen Stromdichte der Elektrolyt alkalisch geworden, bei der geringen aber sauer geblieben war. Dieses Verhalten ist qualitativ auf Grund der oben angegebenen Bruttoumsätze 1 und 2 sofort verständlich. Bei der hohen Stromdichte, die nach Gleichung (1) an Kohlenwasserstoffen Äthan liefert, sind für das Verschwinden von zwei Molekeln Essigsäure zwei Faraday erforderlich. Bei der kleinen Stromdichte kommt noch Gleichung (2) ins Spiel, die zum Abbau von zwei Molekeln Essigsäure acht Faraday, d. h. das Vierfache erfordert. Daher muß bei hoher Stromdichte die Essigsäure rascher verschwinden und der Elektrolyt eher alkalisch werden als bei kleiner, wie wir es auch beobachtet haben.

Ferner zeigt sich tatsächlich, daß bei hoher Stromdichte und reiner Äthanbildung die Essigsäure in viel geringerem Umfang der anodischen Oxydation anheimfällt als bei kleiner, bei der auch Methan auftritt. Dies geht einwandfrei aus Abb. 3 hervor, in welcher der durchschnittliche D-Gehalt des entwickelten Wasserstoffs als Funktion der Strommenge für beide Elektrolysen aufgetragen ist. Dabei fallen die Ergebnisse von diesem und dem vorhergehenden Versuch bei kleiner Stromdichte genau auf dieselbe Kurve, woraus sich die Reproduzierbarkeit des Prozesses ergibt. Daß nicht so kleine D-Gehalte wie bei Versuch 3 erreicht werden, liegt nur daran, daß die Elektrolyse nicht so weit getrieben wurde.

Nachdem so sichergestellt ist, daß die Methylgruppe einer Essigsäuremolekel eine weitere Essigsäuremolekel dehydriert, während

deren Rest der anodischen Oxydation anheimfällt, taucht die Frage auf, ob nicht auch andere Wasserstoffverbindungen die Methylgruppe der Essigsäure zu Methan hydrieren können. An sich ist die Essigsäure relativ schwer dehydrierbar, und es war zu vermuten, daß z. B. Äthylalkohol seinen Wasserstoff viel leichter als Essigsäure abgeben würde.

Dies ist tatsächlich der Fall, wie folgende beide Versuche zeigen, bei denen zur Unterscheidung der Herkunft der Wasserstoffatome die schwere Säure CD_3COOD und der leichte Alkohol C_2H_5OH benutzt

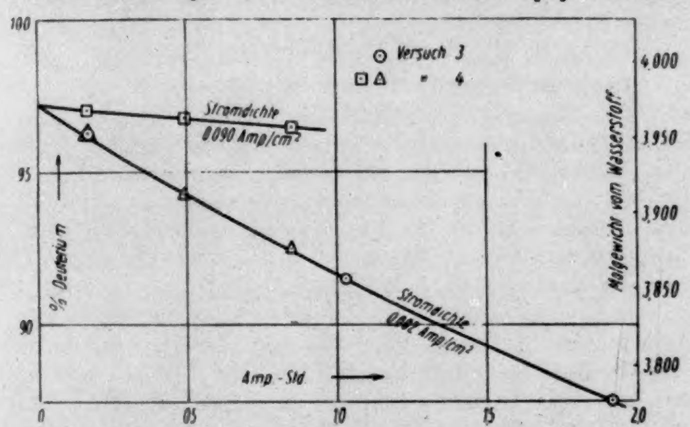


Abb. 3. Zusammensetzung des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs bei der Elektrolyse der Essigsäure CH_3COOD in D_2O. Bei hoher Stromdichte findet nur eine geringe, bei niedriger dagegen eine starke Zerstörung (Verbrennung) der Säure statt, wie aus dem während der Elektrolyse abnehmenden D-Gehalt des Wasserstoffs gefolgert werden kann.

wurden. Um den Einfluß des Lösungsmittels, der nach den vorangehenden Versuchen zwar nicht zu erwarten war, doch sicher auszuschließen, wurde ein Versuch in leichtem und ein Versuch in schwerem Wasser gemacht.

5. Versuch. Elektrolyt: 4·0 g H_2O; 1·61 g C_2H_5OH; 0·5 g K_2CO_3; 2·26 g CD_3COOD. Die Stromdichte betrug 0·002 A/cm². Bei der Elektrolyse trat in dem ersten KOH-Rohr eine rote Trübung auf, die auf die Bildung von Acetaldehyd hindeutet. Es mußte damit gerechnet werden, daß ein Teil des Äthylalkohols nicht nur bis zum Aldehyd, sondern sogar bis zur Essigsäure aufoxydiert wird, so daß der

D-Gehalt der ursprünglich zugesetzten schweren Essigsäure vermindert erscheint.

Diese Fehlerquelle wurde sehr einfach durch Analyse des gleichzeitig entwickelten Äthans ausgeschaltet, dessen halbes Molgewicht gerade das durchschnittliche Gewicht der Methylgruppe der in der Lösung während der Elektrolyse überhaupt vorhandenen Essigsäure liefern muß. Tatsächlich wird ein kleiner Teil des leichten Alkohols zu Essigsäure oxydiert, so daß das Molgewicht des Äthans etwas niedriger ausfällt als der Zusammensetzung der schweren Essigsäure entspricht:

Molgewicht Äthan (gefunden) $35{\cdot}87 \pm 0{\cdot}03$ statt $35{\cdot}94$ (s. S. 278),
Molgewicht Methan „ $18{\cdot}93 \pm 0{\cdot}02$.

Falls das vierte Wasserstoffatom des Methans allein der Äthylgruppe des zugesetzten leichten Alkohols entnommen wird, mußte das erwartete Molgewicht des Methans sich berechnen zu

$$\frac{\text{Äthan}}{2} + H = \text{Methan},$$

d. h. Molgewicht Methan berechnet: $\frac{35{\cdot}87}{2} + 1{\cdot}01 = 18{\cdot}94$.

Es herrscht beste Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert. Bei Alkoholzusatz bildet sich demnach Methan durch Dehydrierung des Alkohols und nicht der Essigsäure. Das entstandene Methan besteht vorzüglich aus CD_3H, das man nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren verhältnismäßig rein darstellen kann.

Im 6. Versuch beweisen wir noch, daß tatsächlich allein die Äthylgruppe des Alkohols das vierte Wasserstoffatom spendet und daß das Lösungsmittel wiederum in den Reaktionsmechanismus nicht eingreift; dazu wird die Elektrolyse in D_2O durchgeführt. Nach dem Zusatz des leichten Alkohols enthält die Lösung immer noch 93% austauschfähiges Deuterium:

$4{\cdot}46$ g D_2O; $1{\cdot}60$ g C_2H_5OH; $2{\cdot}16$ g CD_3COOD; Stromdichte $0{\cdot}002$ A/cm².

Wieder trat die rote, auf Acetaldehyd zurückzuführende Trübung in den *KOH*-Röhren auf.

Molgewicht Äthan (gefunden) $35{\cdot}63 \pm 0{\cdot}03$.
Molgewicht Methan „ $18{\cdot}79 \pm 0{\cdot}02$.

In Übereinstimmung damit berechnet sich das Methan aus dem Molgewicht des Äthans, falls die Hydrierung nur durch Wasserstoff der Äthylgruppe des Alkohols erfolgt:

Molgewicht Methan (berechnet): $\frac{35{\cdot}63}{2} + 1{\cdot}01 = 18{\cdot}82$.

Auch hier wird die Erwartung gut bestätigt. Damit ist bewiesen, daß kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome überhaupt zur Hydrierung der Methylgruppe der Essigsäure geeignet sind.

7. Versuch. Wir haben noch geprüft, ob eine organische Verbindung, die nicht zu Essigsäure oxydiert werden kann, ebenfalls als Wasserstoffspender auftritt, und benutzten Methylalkohol als Zusatz. Dabei muß man im Auge behalten, daß dieser erfahrungsgemäß schwerer angegriffen wird als Äthylalkohol.

4·5 g H_2O; 2·2 g CD_3COOD; 0·5 g K_2CO_3 und 1·22 g CH_3OH wurden bei einer Stromdichte von 0·002 A/cm² elektrolysiert. Die Anode bedeckte sich mit einer weißgrauen Schicht, die vermutlich die Stromdichte erhöhte. Tatsächlich betrug die Methanausbeute nur rund 25% der bei den früheren Versuchen erhaltenen.

Molgewicht Äthan (gefunden): 35·91 ± 0·03.
Molgewicht Methan „ : 19·23 ± 0·02.

Die Zusammensetzung des Äthans stimmt mit der bei der Elektrolyse der schweren Essigsäure ohne Zusatz erhaltenen gut überein (35·94 ± 0·03, siehe S. 278), wie man es erwarten muß, da eine Verdünnung mit leichter Essigsäure im vorliegenden Falle unmöglich ist. Das Methan ist schwerer, als bei alleiniger Lieferung des vierten Wasserstoffatoms durch den leichten Methylalkohol zu erwarten wäre:

$$\text{Methan: } \frac{35{\cdot}91}{2} + 1{\cdot}01 = 18{\cdot}97.$$

Die Differenz 19·23 — 18·97 = 0·26 entspricht dem Verhalten, daß zur Hydrierung der Methylgruppe 26% *D*-Atome von der Essigsäure und 74% *H*-Atome vom Methylalkohol geliefert werden. Die Feststellung, daß ein solcher gemischter Reaktionsmechanismus auftreten kann, wird bei der folgenden theoretischen Deutung der Ergebnisse ebenfalls von Wichtigkeit sein.

Zum Mechanismus der Methanbildung.

a) Peroxydtheorie.

Wir müssen es uns versagen, auf Einzelheiten der besonders von Fichter vertretenen Peroxydtheorie einzugehen[4]). Wir müssen

---

[4]) Fr. Fichter und L. Panizzon, Helv. chim. Acta 15 (1932) 996; ferner Fr. Fichter, Bull. Soc. chim. France 1934, 1585, Trans. Amer. electrochem. Soc. 75 (1939) 73, Preprint 9, und Fr. Fichter, Organische Elektrochemie, Dresden und Leipzig 1942.

andererseits begründen, warum wir diese Theorie nicht für ausreichend zur Erklärung der beobachteten Tatsachen halten. Nach der Peroxydtheorie soll die Bildung von Methan und Äthan nach folgendem Reaktionsschema verlaufen:

$$
CH_3COOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_3COO \\ CH_3COO \\ \quad + H_2O \end{array} \begin{array}{l} \nearrow C_2H_6 + CO_2 \\ \searrow CH_3COOH \\ \quad\; CH_3COOOH \end{array} \begin{array}{l} \nearrow CH_3OH + CO_2 \\ \rightarrow \frac{1}{2} C_2H_6 + H_2O + CO_2 \\ \searrow \frac{1}{2} CH_4 + \frac{1}{2} CH_2O + \frac{1}{2} H_2O + CO_2. \end{array} \qquad (4)
$$

In diesem Schema sehen wir folgende Schwierigkeiten:

1. In dem Elektrolyten lassen sich weder Diacetylperoxyd noch Essigpersäure nachweisen. Beides sind recht stabile Verbindungen, die keineswegs spontan zerfallen. Eine wässerige Lösung von Essigpersäure und Peroxyd entwickelt bei Zimmertemperatur keinen Gasstrom von CH_4, CO_2 usw., wie man es nach obigem Schema eigentlich erwarten sollte.

2. Eine Lösung von Essigpersäure, die nach obigem Schema zerfällt, kann nach Ablauf der Reaktion weder oxydierende noch reduzierende Eigenschaften haben, da der gebildete Formaldehyd durch noch vorhandene Persäure zerstört werden würde. Tatsächlich reduziert aber der gebrauchte Elektrolyt auch nach monatelangem Stehen alkalisch-ammoniakalische Silbernitratlösung sofort. Vermischt man den Elektrolyten mit überschüssiger Essigpersäure, so wird ein Teil von ihr verbraucht, und die Lösung zeigt darauf die typischen Persäurereaktionen, ohne jedoch wieder reduzierende Eigenschaften anzunehmen.

3. Das Peroxyd bildet sich formal durch Dimerisierung zweier entladener Acetoxylradikale. Dieser Vorgang ist um so wahrscheinlicher, je höher die Stromdichte ist, wie es auch bei der Darstellung verschiedener anorganischer Persäuren der Fall ist. Methan erhält man aber nur bei kleinen Stromdichten unter Versuchsbedingungen, bei denen die Entstehung von Peroxyd an sich ganz unwahrscheinlich ist.

4. Aber selbst wenn dieser Einwand nicht stichhaltig wäre, kann die Peroxydtheorie nur durch Heranziehung einer weiteren Hilfshypothese erklären, wieso bei hohen Stromdichten Methan in den Gasen vollständig fehlt. Dazu wird angenommen, daß das Peroxyd Zeit zur Hydrolyse braucht, die es bei kleinen Stromdichten eher als bei großen findet. Bei größeren Stromdichten soll der unmittelbare Zerfall in Äthan und Kohlendioxyd das Peroxyd rasch verbrauchen, so daß gar keine Persäure entsteht. Diese Annahme ist nun aus reaktionskinetischen Gründen unzulässig, denn das Lösungsmittel ist in so großem Überschuß vorhanden, daß bei n-facher Stromstärke auch zwangsläufig die n-fache Peroxyd- bzw. Persäuremenge gebildet werden müßte, so daß das völlige Fehlen von Methan nicht einzusehen ist. Auf die Schwierigkeit, daß zur Bildung von einer Molekel Methan zwei Molekeln Peressigsäure notwendig sind, deren Konzentration bei kleinen Stromdichten auch nur klein sein kann, sei nur hingewiesen. Außerdem würde die Deutung nach obigem Schema die Erklärung für die Entstehung des Methylalkohols — die sich tatsächlich auch ganz anders vollzieht — gewaltsam abschneiden. Seine Bildung wird nämlich

gerade bei hohen Stromdichten sehr wohl beobachtet, bei denen gar keine Persäure auftreten sollte.

5. Um diesen verschiedenen Einwänden die Spitze abzubrechen, ist schließlich angenommen worden, daß unmittelbar an der Anode abnorm hohe Temperaturen von 100° bis 200° C herrschen, bei denen die Zerfallgeschwindigkeit der Peroxyde und Persäuren diejenige bei Zimmertemperatur um Zehnerpotenzen übertrifft. Dazu ist zu sagen, daß bei der angenommenen Bildung von Diacetylperoxyd etwa 50 kcal frei werden dürften, die durch Stöße mit den Molekeln des Lösungsmittels in 10^{-12} sec an die Umgebung abgeführt werden können. Entweder ist die Molekel in dieser Zeit bereits wieder zerfallen, dann sollte überhaupt nur Äthan und Kohlendioxyd bei der Elektrolyse auftreten, da die Hydrolyse zu Persäure in der kurzen Zeit unmöglich ist. Oder das Peroxyd übersteht die Zeitspanne von 10^{-12} sec — dann entspricht sein mittlerer Energieinhalt Zimmertemperatur, und es sollte so stabil sein, daß der chemische Nachweis gelingt, was gerade nicht der Fall ist.

6. Zu diesen inneren Widersprüchen kommen noch die neuen, in den Versuchen 5 bis 7 erhaltenen Ergebnisse, die mit der Peroxydtheorie unvereinbar sind. Denn nach dieser hätte stets nur schweres Methan CD_4 allein aus der Essigsäure gebildet werden dürfen. Die tatsächliche Beteiligung der Alkohole an der Methanentstehung und der Einbau von leichtem Wasserstoff hätte in jedem Falle unterbleiben müssen.

7. Schließlich läßt die Peroxydtheorie die Frage der eigentlichen Reaktionsfolge ganz offen, da die oben angegebene multimolekulare Reaktion höchstens Anspruch auf eine Bruttobeschreibung des Vorgangs erheben kann. Selbst wenn Peroxyd und Persäuren auftreten sollten, müssen zwangsweise weitere Primärbruchstücke bei ihrer Zersetzung gebildet werden, so daß mit der Annahme der Perverbindungen für die eigentliche Lösung des Problems wenig gewonnen ist.

Wir geben im folgenden die Hypothese der Perverbindungen als Zwischenprodukte als unzureichend auf und wenden uns der Frage zu, welche wirklich reaktionsfähigen Bruchstücke der Essigsäure die beobachteten Tatsachen zwanglos deuten lassen.

b) Radikaltheorie.

Wir nehmen eine Reaktionsfolge an, bei der freie Methylradikale die entscheidende Rolle spielen. Gerade der Umstand, daß die Radikale äußerst umsatzfähige Substanzen sind, macht ihr Auftreten als kurzlebige Zwischenprodukte wahrscheinlich, zumal sie bei der Äthan- und Methanbildung zu Reaktionsfolgen führen, die experimentell und energetisch ausreichend begründet sind.

Die im folgenden angeführten Wärmetönungen[5]) beziehen sich auf den Gaszustand. Für den tatsächlich beobachteten Vorgang in der Lösung sind sie um die Differenz der Solvatationswärmen der Reaktionsteilnehmer zu korrigieren. Die Größe dieser Korrektur läßt sich nicht angeben; die Solvatationswärme der Gase ist jedenfalls klein, die der Radikale unbekannt. Man darf annehmen, daß die fragliche

[5]) E. Wicke, Erg. exakt. Naturwiss. 20 (1942) 1ff.

Korrektur höchstens 1 bis 2 kcal beträgt und das Vorzeichen der Umsetzungen unbeeinflußt läßt.

Die Primärreaktion liefert Acetoxylradikale:

$$CH_3COO^- - e^- \rightarrow CH_3COO. \tag{5}$$

Diese zerfallen nach:

$$CH_3COO \rightarrow CH_3 + CO_2 + \sim 10 \text{ kcal}. \tag{6}$$

Die Wärmetönung dieser Reaktion ist nur schätzungsweise bekannt. Sie setzt sich zusammen aus der Trennungsarbeit der $C-C$-Bindung, die 75 bis 80 kcal beträgt, und dem Arbeitsgewinn für die Bildung des Kohlendioxyds aus dem Radikal $-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O-, \end{matrix}$ die wir zu 85 bis 90 kcal veranschlagen können. Eine große Lebensdauer des Acetoxylradikals ist jedenfalls ganz unwahrscheinlich.

Die Äthanbildung erfolgt durch Dimerisierung zweier Methylradikale mit der Anode als Dreierstoßpartner ohne merkliche Aktivierungswärme:

$$2\,CH_3 \rightarrow C_2H_6 + 94 \text{ kcal}. \tag{7}$$

Die Methanbildung aber kommt durch die dehydrierende Wirkung des Methylradikals gegenüber kohlenstoffgebundenem Wasserstoff zustande und verläuft ebenfalls exotherm:

$$CH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CH_2COOH + \sim 6 \text{ kcal} \tag{8}$$

oder

$$CD_3 + C_2H_5OH \rightarrow CD_3H + C_2H_4OH + \sim 6 \text{ kcal}.$$

Die Aktivierungswärme dieser Radikalreaktionen dürfte höchstens einige Kilocalorien betragen, so daß ihr genügend rascher Ablauf auch bei Zimmertemperatur gesichert erscheint.

Die entstandenen Dehydrierungsprodukte fallen an der Anode durch die gleichzeitig entladenen Hydroxylionen weiterer Oxydation anheim und werden schließlich zu CO_2 und H_2O verbrannt.

Mit diesem Schema sind folgende Tatsachen im Einklang:

1. Bei der Methanbildung erfolgt trotz der geringen Stromdichte eine viel intensivere Verbrennung der Essigsäure als bei hohen, vorzüglich zu Äthan führenden Stromdichten. Einzelheiten sind auf S. 279—283 bereits besprochen und an der Zusammensetzung des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs quantitativ verfolgt worden.

2. Der rätselhafte Einfluß der Stromdichte auf die Entstehung der beiden Kohlenwasserstoffe wird jetzt verständlich. Eine hohe Stromdichte bedingt eine höhere Zersetzungsspannung und somit eine

bevorzugte Entladung von Acetationen; daraus folgt eine hohe Konzentration von Acetoxyl- bzw. Methylradikalen an der Anode. Dadurch steht die nach Gleichung (7) zum Äthan führende Reaktion ganz im Vordergrund. Unter günstigen Bedingungen können erfahrungsgemäß bis zu 90% der Stromarbeit zur Äthanbildung verwertet werden. Eine ähnlich hohe Ausbeute für die Methanentstehung ist gar nicht denkbar und wird tatsächlich auch nicht beobachtet. Bei Versuch 3 betrug die Stromausbeute für Äthan 7% und für Methan 6%. Infolge der bei der Methanelektrolyse notwendigen geringen Stromdichte sinkt auch die Elektrodenspannung, und neben die Entladung der Acetationen tritt die der Hydroxylionen, wodurch die Zerstörung der Essigsäure gefördert wird. Die Methylradikale entstehen jetzt in viel kleinerer Konzentration, und die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier Radikale ist stark vermindert. Sie können durch Dimerisierung offenbar um so weniger abreagieren, je geringer die Stromdichte ist. Anstatt der Äthanbildung schlagen sie dann den energetisch ungünstigeren Weg zur Methanbildung durch Dehydrierung kohlenstoffgebundenen Wasserstoffs ein. Dazu ist eine genügend hohe Konzentration an solchen Wasserstoffspendern notwendig, wodurch sich die von SHUKLA und WALKER hervorgehobene Bedingung hoher Acetatkonzentration erklärt. Nach unseren Versuchen 5 bis 7 können an Stelle der an sich schwierig zu dehydrierenden Essigsäure auch andere Verbindungen, wie Äthyl- oder Methylalkohol, treten, die an der Elektrolyse gar nicht teilnehmen. Je nach der Leichtigkeit der H-Abspaltung entnimmt das Methylradikal den fehlenden Wasserstoff diesen Zusätzen entweder ganz wie beim Äthylalkohol oder wenigstens überwiegend wie beim Methanol.

Man darf in diesem Zusammenhang nicht übersehen, daß die eigentümliche Reaktionsweise des Methylradikals eng mit der energetischen Sonderstellung des vierten Wasserstoffatoms im Methan verknüpft ist, auf die wohl zuerst BONHOEFFER und HARTECK hingewiesen haben[*]). Während die Reaktion

$$CH_3 + H \rightarrow CH_4 + 106{\cdot}5 \text{ kcal} \quad (9)$$

lautet, beträgt die Trennungsenergie für ein Wasserstoffatom in einer längeren Kette nur noch 100 kcal und ist für substituierte Paraffine, wie C_2H_5OH, vermutlich noch niedriger. Die in Gleichung (8) an-

[*]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Grundlagen der Photochemie. Dresden und Leipzig 1933, S. 81.

gegebene Wärmetönung von 6 kcal ist also eine untere Grenze. Eine analoge Reaktion für die Äthylgruppe bei der Elektrolyse der Propionsäure wurde bisher nicht beobachtet, wenn man auch nach ihr nicht besonders gesucht zu haben scheint. Sie ist ebenfalls unwahrscheinlicher, da die Reaktion

$$C_2H_5 + C_2H_5COOH \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4COOH + \sim 2 \text{ kcal}$$

schon fast thermoneutral ist[7]).

Aus energetischen Betrachtungen ergibt sich auch

3. die Unmöglichkeit einer Dehydrierung des Wassers durch Methyl. Die Ablösearbeit des ersten H-Atoms

$$H + OH \rightarrow H_2O + 117{\cdot}6 \text{ kcal} \tag{10}$$

ist so groß, daß für die Reaktion

$$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH - 11{\cdot}1 \text{ kcal} \tag{11}$$

eine negative Wärmetönung resultiert. Dieser Umstand dürfte dafür entscheidend sein, daß das Lösungsmittel für die Lieferung des vierten Wasserstoffatoms nicht in Frage kommt und nach unseren Versuchen in den Reaktionsmechanismus nicht eingreift[8]). Man muß ferner erwarten, daß die Ablösearbeit eines neutralen H-Atoms aus der Karboxylgruppe der Essigsäure ebenfalls in der Nähe von 117 kcal liegt, so daß dieses H-Atom für die Hydrierung ebenfalls nicht in Betracht kommt.

Allenfalls könnte das Lösungsmittel auf dem Umweg über gelösten Wasserstoff, der an der Kathode entsteht, an der Hydrierung beteiligt sein. Die Reaktion

$$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H + 3 \text{ kcal} \tag{12}$$

ist aber wegen der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs im Wasser stark benachteiligt. Zudem wird der Wasserstoff in unmittelbarer Nähe der Anode rasch verbraucht:

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H + 14 \text{ kcal} \tag{13}$$

$$H + OH \rightarrow H_2O + 117{\cdot}6 \text{ kcal.}$$

Die letzteren Reaktionen dürften dafür verantwortlich sein, daß die entwickelte Wasserstoffmenge stets 1 bis 2% hinter dem Sollwert — z. B. in Versuch 3 — zurückbleibt.

---

[7]) Siehe auch P. Hölemann und K. Clusius, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 819. W. Schanzer und K. Clusius, Z. physik. Chem. (A) 190 (1942) 241. A. Kruis und W. Schanzer, Z. physik. Chem. (A) 191 (1942) 301. [8]) Siehe auch K. Clusius und W. Schanzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 75 (1942) 1795.

Daß die annähernd thermoneutrale Austauschreaktion

$$CH_3 + D_2O \rightleftarrows CH_2D + HDO \qquad (14)$$

eine erhebliche Aktivierungswärme besitzt und daher bei Zimmertemperatur nicht abläuft, ist schon früher betont worden[1]).

4. Die hier vertretene Anschauung erfährt schließlich eine wichtige Stütze durch einen von STOCK beschriebenen Versuch, bei dem Methylchlorid mit Natriumamalgam neben wenig Äthan vorwiegend Methan liefert[6]):

$$CH_3Cl + Na \rightarrow CH_3 + NaCl \qquad (15)$$

$$CH_3 + CH_3Cl \rightarrow CH_4 + CH_2Cl + 7{\cdot}5 \text{ kcal.}$$

Dieser Versuch läßt eine andere Deutung als die intermediäre Bildung von Methylradikalen überhaupt nicht zu. Er beweist auch, daß Methyl mit substituiertem Methan rasch unter Methanbildung abzureagieren vermag. Im Sinne unserer obigen Ausführungen wäre ein Versuch von Interesse, bei dem man in Gegenwart von längeren Paraffinketten, etwa von C_8H_{18}, schweres Methylchlorid CD_3Cl mit Natriumamalgam umsetzt. Bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen sollte dann das gebildete Methan überwiegend aus CD_3H bestehen.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankenswerterweise durch Bereitstellung von Instrumenten und schwerem Wasser großzügig unterstützt. Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. WIELAND ist der eine von uns für mehrfache fördernde Aussprachen zu herzlichem Dank verpflichtet. Ferner danken wir Frl. A. MÜGERL für ihre Hilfe bei einem Teil der Versuche.

[6]) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 54 (1921) 524.

München, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Zur Thermochemie von Legierungen. XI[1]).

Schmelzwärme, Schmelzentropie und Ordnungszustand einiger Gold- und Silberlegierungen.

Von

Oswald Kubaschewski.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 43.)

Durch calorimetrische Bestimmung der Wärmeinhalte zwischen Raumtemperatur und Temperaturen über und unter dem Schmelzpunkt werden die Schmelzwärmen folgender intermetallischer Phasen ermittelt: *β-Au–Zn*, *ε-Au–Zn*, *γ-Ag–Zn*, *ε-Ag–Zn*, *β-Au–Cd*, *ε-Ag–Cd*, *AuSn* und $AuPb_2$. Die Abweichung der gefundenen Schmelzentropien von derjenigen der entsprechend zusammengesetzten, unverbundenen Metallgemische wird im Zusammenhang mit dem Ordnungszustand der betreffenden Phasen erörtert.

Zu der Entscheidung, ob eine Legierung mit geordneter oder ungeordneter Atomverteilung kristallisiert, führt im allgemeinen das Verfahren der röntgenographischen Strukturanalyse[2]). Nur, wenn die vorhandenen Atomarten nahezu dasselbe Streuvermögen für die Röntgenstrahlen aufweisen, ist eine eindeutige Entscheidung nicht möglich. Gewisse Rückschlüsse auf das Vorhandensein geordneter Verbindungen lassen auch die Messungen von Leitfähigkeits- und Suszeptibilitätsisothermen an Legierungssystemen zu[2]). Quantitative Aussagen über den Fehlordnungsgrad[3]) ergeben sich auf Grund thermodynamischer Überlegungen[4]) durch Bestimmung der partiellen Werte der Entropieänderung bei der Legierungsbildung, die man z. B. aus EMK- oder Dampfdruckmessungen erhält.

---

[1]) X. O. Kubaschewski und A. Schneider, Z. Elektrochem. **49** (1943) 261.
[2]) Vgl. das Sammelreferat von F. Weibke, Z. Elektrochem. **44** (1938) 212.
[3]) Fehlordnungsgrad = Verhältnis der Zahl aller fehlplazierten Atome zur Gesamtzahl der vorhandenen Gitterplätze. [4]) C. Wagner und W. Schottky, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 163. A. Ölander, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 65.

Eine weitere Möglichkeit, zu Aussagen über den Ordnungszustand von Legierungen zu kommen, besteht in der Bestimmung von Schmelzwärmen bzw. Schmelzentropien. Nimmt man an, daß in geschmolzenen Legierungen eine vollständig regellose Atomverteilung vorliegt[5]), so ergibt sich der Ordnungsgrad der festen Legierungen beim Schmelzpunkt aus der Abweichung der Schmelzentropie (Schmelzwärme/abs. Schmelztemperatur) von der Verbindungsgraden der Schmelzentropien der reinen Komponenten. Bei vollständig geordneter Atomverteilung in der festen Legierungsphase errechnet sich dieser Unterschied aus den Molenbrüchen (N_1, N_2) und ist gleich $-R\,(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$. Ist dagegen die feste Legierung beim Schmelzpunkt ebenso wie die flüssige ungeordnet, so sind die Schmelzentropien der Legierung und des entsprechend zusammengesetzten, unverbundenen Metallgemisches gleich, ihre Differenz ist also gleich Null. Die experimentelle Bestätigung dieser Voraussage war in einer früheren Arbeit[6]) erbracht worden. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß dem letztgenannten Verfahren zur Bestimmung des Ordnungszustandes von Legierungen gegenüber den anfangs erwähnten nicht unbedingt das gleiche Gewicht beizulegen ist, da grundsätzlich Abweichungen von der additiv berechneten Endsumme auch durch andere Faktoren bedingt sind.

Zur weiteren Ausnutzung des Verfahrens sowie zur weiteren Nachprüfung der rechnerischen Grundlagen wurde eine Reihe von Schmelzentropien ermittelt und deren Abweichung von den additiv errechneten Schmelzentropien der reinen Komponenten bestimmt. Zur Untersuchung wählten wir eine Anzahl von Gold- und Silberlegierungen, weil diese bei Versuchen von SCHNEIDER und SCHMID[7]) zum Teil ein vom Normalen abweichendes Verhalten be-

---

[5]) Besitzen die Partner einer flüssigen binären Mischung sehr verschieden große Raumbeanspruchung, so ist mit einer gewissen Nahordnung zu rechnen. Allerdings dürfte diese in den Entropiewerten nur in sehr viel kleinerem Umfange in Erscheinung treten als der Ordnungsvorgang in einer festen Phase, wie z. B. *AuCu*. Für die im folgenden betrachteten Legierungen ist aber sicherlich auch die Nahordnung zu vernachlässigen, da sich die Partner in ihrer Größe nicht wesentlich unterscheiden. Auch die Affinitätskräfte sind nicht so groß, daß hiernach eine starke gegenseitige Beeinflussung (etwa in einem ordnenden Sinne) der flüssigen Komponenten zu erwarten ist.

[6]) O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. 47 (1941) 475. — Der damals nur orientierend festgelege Wert der Schmelzentropie von Mg_2Pb ist offenbar noch etwas zu hoch und bedarf einer Nachprüfung.

[7]) A. SCHNEIDER und H. SCHMID, Z. Elektrochem. 48 (1942) 640.

züglich des Verlaufs der Kurven für die Mischungsentropien gezeigt hatten. Ein solches anomales Verhalten der betreffenden Legierungen konnte allerdings für die Schmelzentropien nicht gefunden werden[8]), dagegen ergab sich eine gute Bestätigung der oben erwähnten theoretischen Annahmen über den Zusammenhang zwischen Schmelzentropie und Ordnungszustand, soweit Angaben über den letzteren der Literatur entnommen werden konnten. Dabei ist jedoch darauf hinzuweisen, daß der auf Grund von Schmelzentropien ermittelte Ordnungszustand nur für die Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes gilt. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Ordnung wird man bei dieser Temperatur — vor allem beim Vorliegen von Phasen mit vorwiegend metallischer Bindung — häufig eine weniger gut geordnete Atomverteilung finden, als sich z. B. auf Grund von röntgenographischen oder Gleichgewichtsmessungen bei tiefer Temperatur ergibt.

Die Methode und ihre Genauigkeit.

Zur Herstellung der Legierungen dienten folgende Ausgangsmetalle: Feinsilber; Feingold; Zink, doppelt destilliert (99'995%); Cadmium, Zinn und Blei: „Kahlbaum".

Die Schmelzwärmen wurden auf dem Wege über die mittleren spezifischen Wärmen erhalten, indem man die Wärmeinhalte der Versuchsproben zwischen der Calorimetertemperatur (Raumtemperatur) und verschiedenen Temperaturen oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur der betreffenden Legierung bestimmte. Das verwendete Calorimeter und das Meßverfahren wurden bereits beschrieben[9]). Sie wurden mit nur geringen Abänderungen, die lediglich eine Erhöhung der Meßgenauigkeit zum Ziele hatten, für die folgenden Versuche übernommen. Die Eichung des Calorimeters geschah durch Einbringen von erhitzten Feinsilberproben (36'753 bzw. 64'336 g). Zur Berechnung des Wärmeinhaltes der Silberproben diente eine von Roth und Bertram[10]) angegebene Formel. Der Wasserwert des Calorimeters betrug bei konstanter Wassermenge (790 g) 1293 cal/Grad. Der mittlere Fehler der Wasserbestimmung ergab sich aus 13 Messungen zu $\pm 0'4\%$.

Zur Herstellung der Proben wurden die Ausgangsmetalle in dem gewünschten Verhältnis in Supremax- oder Quarztiegeln mit eingeschmolzenem Rohr (zur Aufnahme des Thermoelementes) in der angegebenen Form[9]) gebracht, die Tiegel evakuiert und abgeschmolzen. Danach wurden die Legierungen für mehrere Stunden auf mindestens 100° über den Schmelzpunkt erhitzt und während der Erhitzung mehrmals durchgeschüttelt. Um die Aufhängung der Proben für die Messung der spezifischen Wärme im Glühofen zu ermöglichen, wurden sie in Körbchen aus

---

[8]) Vgl. auch O. Kubaschewski und A. Schneider, Z. Elektrochem. 49 (1943) 261. [9]) O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 47 (1941) 475. [10]) W. A. Roth und W. Bertram, Z. Elektrochem. 35 (1929) 299.

dünnem $Cr-Ni$-Draht gesetzt. Das Gewicht dieser Körbchen war gering, 0·2 bis 0·3 g, gegenüber einem Probengewicht von etwa 30 g. Ihre Wärmeinhalte wurden mit der spezifischen Wärme von reinem Nickel berücksichtigt, da die spezifische Wärme von $Cr-Ni$-Legierungen nicht bekannt ist.

Die mittleren spezifischen Wärmen der verwendeten Tiegelmaterialien wurden zunächst für sich gesondert bestimmt, sie sind graphisch in Abb. 1 wiedergegeben. Die gefundenen Werte für Supremaxglas liegen höher als die früher gemessenen[11]). Offenbar ist die Zusammensetzung des Glases eine verschiedene. Für die mittleren spezifischen Wärmen von Quarzglas erhielten wir ebenfalls höhere Werte, als früher von uns und anderen Beobachtern gefunden wurden[12]). Auch diese Abweichungen beruhen wahrscheinlich auf den verschiedenen Herstellungsbedingungen bzw. der verschiedenen Zusammensetzung der einzelnen Quarzgläser.

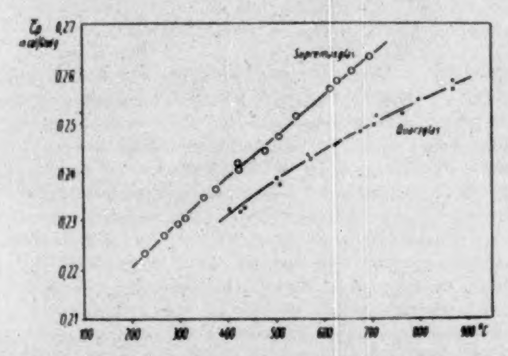


Abb. 1. Mittlere spezifische Wärmen von Supremax- und Quarzglas zwischen 20° und ϑ° C.

Die Meßgenauigkeit des Verfahrens errechnet sich folgendermaßen: Der mittlere Fehler der Wasserwertbestimmung betrug $\pm 0{\cdot}4\%$. Die spezifischen Wärmen der Tiegelmaterialien werden mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0{\cdot}3\%$ ermittelt, wie sich aus den Abweichungen der Werte in Abb. 1 ergibt. Da bei den Legierungsuntersuchungen der Wärmeinhalt der Tiegel meistens annähernd gleich dem Wärmeinhalt der Legierungen war, so ergibt sich für den **absoluten** Fehler der C_p-Werte der Legierungen $\pm 0{\cdot}7\%$. Die Wasserwertbestimmung geschah in genau der gleichen Weise wie die eigentliche Messung. Nimmt man trotzdem noch geringe unkontrollierte systematische Einflüsse und auch eine gewisse Unsicherheit bei der Ermittlung der oben angegebenen Formel für reines Silber an, so ergibt sich doch der absolute Fehler als nicht höher als $\pm 1\%$. Für die Ermittlung der **Schmelzwärmen** spielt lediglich die Genauigkeit der Wasserwertbestimmung eine Rolle, nicht aber

[11]) O. Kubaschewski und F. E. Wittig, Z. Elektrochem. 47 (1941) 433.

[12]) Zusammengestellt bei F. Weibke und G. Schrag, Z. Elektrochem. 47 (1941) 227.

der Meßfehler bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen der Tiegelmaterialien. Hier ergibt sich also der absolute Fehler zu maximal ±0·7%.

Zu diesen Fehlern kommen für die Ermittlung der spezifischen Wärmen der Legierungen noch verschiedene Unsicherheiten der Einzelmessung. Die Temperatur der Probe konnte auf einem Millivoltmeter auf ±0·5° genau abgelesen werden, das sind bei 500° C ±0·1% und bei 200° C ±0·25%. (Um Temperaturdifferenzen innerhalb der Probe zu vermeiden, wurde sie erst nach Einstellung vollständiger Temperaturkonstanz eingeworfen.) Die Calorimetertemperatur konnte praktisch beliebig genau angegeben werden, jedoch rundete man auf halbe Grade auf: Fehler ±0·25° (500° ±0·05%; 200° ±0·1%). Die Temperaturerhöhung des Calorimeters wurde mit einem Beckmann-Thermometer (5°; $^{1}/_{100}$°-Einteilung) während einer Gesamtmeßdauer (Vor-, Haupt- und Nachperiode) von 80 bis 100 Minuten (Ablesung alle 3 Minuten) durch direkte Extrapolation bestimmt. Die Genauigkeit ihrer Ermittlung kann mit maximal ±0·005° angegeben werden. Das bedeutet bei einer Gesamttemperaturerhöhung auf Kosten der Legierung von 1° einen Fehler von ±0·5%. Bei festen Legierungen waren die Temperaturerhöhungen jedoch kleiner; sie betrugen etwa 0·3° bei 200° C, die Fehler also ±1·7%. Die Unsicherheit der Korrektur für das *Cr*—*Ni*-Körbchen kann wegen seines geringen Gewichtes vernachlässigt werden. Außerdem kamen sowohl für die Messungen an den Legierungen als auch zur Bestimmung des Wasserwertes die gleichen Körbchen zur Anwendung.

Insgesamt war also bei höheren Temperaturen und flüssigen Legierungen mit einer maximalen Abweichung von etwa ±1%, bei niedrigeren Temperaturen und festen Legierungen mit einer solchen von etwa ±2% zu rechnen. In einzelnen Fällen waren etwas niedrigere maximale Abweichungen und bei der festen $AuPb_2$-Legierung wegen der niedrigen Meßtemperatur und der relativ geringen Einwaage auch höhere zu erwarten. Die tatsächlich gefundenen Abweichungen entsprachen den berechneten. Da jedoch an allen Legierungen eine größere Zahl von Messungen durchgeführt wurde, so ist für die gemittelten $\overline{C}_p$-Kurven nur mit der mittleren Abweichung vom Mittel zu rechnen, die etwa zwei Drittel des maximalen Fehlers beträgt. Unter Berücksichtigung des absoluten Fehlers ist daher die Genauigkeit der ausgeglichenen C_p-Werte (Tabelle 9) mit etwa ±1·6% für die flüssigen und ±2·3% für die festen Legierungen anzusetzen, wobei je nach der Meßtemperatur gewisse Abweichungen dieser Prozentangaben nach oben und unten vorhanden sind.

Das eigentliche Ziel der vorliegenden Versuche war jedoch nicht so sehr die Bestimmung der spezifischen Wärmen, sondern die Ermittlung der Schmelzwärmen. Zur Auswertung benutzten wir hierbei die Wärmeinhalt-Temperaturkurven, weil deren Extrapolation auf die Schmelztemperatur am sichersten ist. Für die Fehlerberechnung kann — wie erwähnt — einmal die Ungenauigkeit der spezifischen Wärmen der Tiegelmaterialien außer Betracht gelassen werden; andererseits lagen auch für alle festen und flüssigen Legierungen genügend Meßwerte vor, um die Extrapolation der Wärmeinhalte auf die Schmelztemperatur mit guter Genauigkeit vorzunehmen. Aus den mittleren Fehlern der spezifischen Wärmen im festen sowie im flüssigen Zustand und deren absolutem Fehler von ±0·7% erhielt man die bei den einzelnen Legierungen angegebenen Fehlergrenzen der Schmelzwärmen. Sie betrugen ±0·08 bis 0·18 kcal/g-Atom. Das entspricht etwa dem Fehler, mit dem auch für die reinen Metalle auf Grund der Literaturangaben meist gerechnet werden muß.

In den Tabellen 1 bis 8 sind die Versuchsdaten der spezifischen Wärmemessungen angeführt. ϑ_2 ist die Temperatur der Probe in Grad Celsius vor dem Einwurf, ϑ_1 die Temperatur des Calorimeters, also die Endtemperatur. H ist der Wärmeinhalt der Legierungsproben in dem Bereich ϑ_2 bis ϑ_1 in Calorien, bezogen auf 1 g-Atom der betreffenden Legierung (in Tabelle 4 z. B. sind also die H- und auch die C_p-Werte bezogen auf eine Legierung: 0·721 g-Atome Zn + 0·279 g-Atome Ag). C_p ist die mittlere spezifische Wärme eines Grammatoms der Legierung in Calorien/Grad in dem Temperaturbereich ϑ_2 bis ϑ_1. c_p ist die mittlere spezifische Wärme, bezogen auf 1 g der betreffenden Legierung. Angaben über die Zusammensetzung, Einwaage und Schmelztemperatur der Legierungen sowie über das Gewicht des Tiegels nach dem Abschmelzen finden sich am Kopfe der einzelnen Tabellen. Die gestrichelten Linien trennen jeweils die Messungen an festen und flüssigen Legierungen.

Als Grundlage zur Beurteilung der Gleichgewichtsverhältnisse in den untersuchten Systemen benutzen wir die Zusammenstellung von HANSEN[13]).

Zur Berechnung des jeweiligen Unordnungsanteils der Schmelzentropie der Legierungen war auch die Kenntnis der Schmelzwärmen der reinen Komponenten Voraussetzung. Die Schmelzwärmen der verwendeten Metalle wurden alle mehrfach bestimmt[14]), wobei die einzelnen Ergebnisse verhältnismäßig wenig voneinander abweichen. Wir benutzten durchweg die auf Grund einer kritischen Sichtung der Literaturwerte von KELLEY[15]) gemachten Angaben und erhielten folgende Schmelzentropien: Au 2·27 ± 0·15, Ag 2·19 ± 0·08, Zn 2·31 ± 0·11, Cd 2·46 ± 0·09, Sn 3·41 ± 0·20 und Pb 2·04 ± 0·08 cal/Grad · g-Atom.

Die Ergebnisse.

Gold—Zink.

Wir untersuchten zunächst eine Reihe von Legierungen der Hume-Rothery-Systeme. Vom System Gold—Zink wurden zwei Legierungen hergestellt. Die eine hatte die Zusammensetzung $AuZn$ (β-Phase), die andere enthielt 88·9 Atom-% Zn (ε-Phase). Es ergab sich, daß die von SOLDAU[16]) ermittelten und von HANSEN übernommenen Liquidustemperaturen der Au—Zn-Legierungen zu niedrig angegeben sind. Für die Schmelztemperatur von $AuZn$ erhielt SOLDAU 725° C, für die Zerfallstemperatur von ε-Au—Zn 475° C. Demgegenüber fand VOGEL[17]) für die entsprechenden Zusammensetzungen 744° und 490° C. Auch diese Angaben sind, wie aus Dampfdruckmessungen von SCHNEIDER und SCHMID[18]) hervorgeht, noch etwas zu niedrig.

---

[13]) M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936. [14]) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Hauptwerk, 1468, I. Erg.-Bd., 800, II. Erg.-Bd., 1478, III. Erg.-Bd., 2685. [15]) K. K. KELLEY, Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, III. Erg.-Bd., 2687. [16]) P. SOLDAU, J. Inst. Metals 30 (1923) 351. [17]) R. VOGEL, Z. anorg. allg. Chem. 48 (1906) 319. [18]) A. SCHNEIDER und H. SCHMID, Z. Elektrochem. 48 (1942) 627.

Nach den Messungen dieser Autoren beträgt z. B. die Liquidustemperatur einer Legierung mit 51·8 Atom-% *Zn* 752° C. Wir erhielten für die Schmelztemperatur von *AuZn* 760° C und für die Zerfallstemperatur der ε-Phase 490° C.

Tabelle 1. **Mittlere spezifische Wärmen und Wärmeinhalte einer Gold–Zink-Legierung mit 50·0 Atom-% (= 24·8 Gew.-%) *Zn*.**

(Einwaage 9·840 g *Au* + 3·254 g *Zn*. — Schmelztemperatur 760° C. — Gewicht des Quarztiegels 5·138 bzw. 4·984 g.)

ϑ_2	ϑ_1	H	$\bar{C}_p$	$\bar{c}_p$
452·5	19	2900	6·69	0·0510
501·5	17·5	3230	6·67	0·0508
602	16·5	3980	6·80	0·0518
689·5	20	4560	6·75	0·0514
703	18·5	4670	6·72	0·0512
708	17·5	4720	6·84	0·0521
742·5	18·5	5090	7·04	0·0536
757·5	20	5120	6·94	0·0529
792	18	8260	10·66	0·0812
796	17·5	8320	10·68	0·0814
822	18	8430	10·48	0·0799
826	19	8550	10·59	0·0807
844·5	20·5	8520	10·47	0·0798
861·5	18·5	8650	10·26	0·0782
865	21	8740	10·35	0·0788

Tabelle 2. **Mittlere spezifische Wärmen und Wärmeinhalte einer Gold-Zink-Legierung mit 88·9 Atom-% (= 72·7 Gew.-%) *Zn*.**

(Einwaage 6·281 g *Au* + 16·722 g *Zn*. — Schmelztemperatur 490° C. — Gewicht d Supremaxtiegels 7·131 g.)

ϑ_2	ϑ_1	H	C_p	$\bar{c}_p$
214·5	18	1260	6·41	0·0801
249·5	19	1510	6·55	0·0818
299	19·5	1850	6·62	0·0827
348	19	2260	6·89	0·0861
356	19	2180	6·67	0·0834
401·5	18	2660	6·95	0·0869
427	19	2850	6·99	0·0874
437	19·5	2930	7·03	0·0878
534	19	5400	10·47	0·1309
549·5	19·5	5550	10·47	0·1309
601	18	5980	10·26	0·1283
646	19·5	6280	10·02	0·1252
701,5	18	6740	9·87	0·1234
760	18·5	7270	9·81	0·1226

Insgesamt gelangten 0·0997 g-Atome *AuZn* und 0·2877 g-Atome *ε-Au—Zn* zur Untersuchung. Die gemessenen Wärmeinhalte und die mittleren spezifischen Wärmen sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben. Aus diesen Daten ergeben sich die Schmelzwärmen der Legierungen:

$Au_{0\cdot 5}Zn_{0\cdot 5}$: $W_E = 2\cdot 94 \pm 0\cdot 13$ kcal/g-Atom (760° C),

$Au_{0\cdot 111}Zn_{0\cdot 889}$: $W_E = 1\cdot 78 \pm 0\cdot 09$ kcal/g-Atom (490° C).

Durch Division der Schmelzwärmen durch die abs. Schmelztemperatur erhält man die Schmelzentropien:

$Au_{0\cdot 5}Zn_{0\cdot 5}$: $W_E/T_E = 2\cdot 85 \pm 0\cdot 12$ cal/Grad · g-Atom,

$Au_{0\cdot 111}Zn_{0\cdot 889}$: $W_E/T_E = 2\cdot 33 \pm 0\cdot 12$ cal/Grad · g-Atom.

Mit Hilfe der W_E/T_E-Werte der reinen Komponenten lassen sich nun auch die Abweichungen der Schmelzentropien der Legierungen von den additiv für die entsprechend zusammengesetzten, unverbundenen Metallgemische errechneten Werte angeben, und man erhält:

$Au_{0\cdot 5}Zn_{0\cdot 5}$ (β): $(W_E/T_E)^{\text{Leg.}} - (W_E/T_E)^{\text{add.}} = +0\cdot 56 \pm 0\cdot 25$ cal/Grad,

$Au_{0\cdot 111}Zn_{0\cdot 889}$ (ε): $(W_E/T_E)^{\text{Leg.}} - (W_E/T_E)^{\text{add.}} = +0\cdot 03 \pm 0\cdot 23$ cal/Grad.

Der Wert für die ε-Phase des Systems *Au—Zn* ist also von Null nicht sehr verschieden. Die Phase weist danach bei der Zerfallstemperatur eine vollständig ungeordnete Atomverteilung auf. Dieser Befund war auch durchaus zu erwarten, da *ε-Au—Zn* nach röntgenographischen Untersuchungen von Westgren und Phragmén[19]) als ein idealer Mischkristall anzusehen ist.

Für *β-Au—Zn* ergab sich dagegen außerhalb der Fehlergrenze ein positiver Wert für den Unordnungsanteil der Schmelzentropie, der allerdings den theoretischen Wert für vollständig geordnete Atomverteilung (1·38 cal/Grad) nicht erreicht. Es muß deshalb auf eine teilweise Ordnung der festen Phase geschlossen werden. Da *AuZn* bei Raumtemperatur geordnet ist — *CsCl*-Typus[19]) — und im Zustandsfeld der β-Phase bisher keine Unordnungslinie nachgewiesen werden konnte, ist es naheliegend, daß ein großer Grad von Ordnung auch noch bei hohen Temperaturen bestehen bleibt. Ferner ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, daß die von Soldau[20]) gemessenen Leitfähigkeitsisothermen für Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt ein scharfes Maximum bei der Zusammensetzung *AuZn* haben.

---

[19]) A. Westgren und G. Phragmén, Philos. Mag. **50** (1925) 311.

[20]) P. Soldau, J. Inst. Metals **30** (1923) 351.

Silber—Zink.

Von dem System Silber—Zink werden ebenfalls zwei Konzentrationen, und zwar je eine der γ- und der ε-Phase, untersucht: 61·8 und 72·1 Atom-% *Zn*. Die Einwaagen betrugen 0·2819 bzw. 0·2979 g-Atome Legierung. Die Meßdaten finden sich in Tabelle 3 und 4. Aus diesen Daten ergeben sich folgende Schmelzwärmen:

$$Ag_{0\cdot382}Zn_{0\cdot618}:\; W_E = 1\cdot86 \pm 0\cdot08 \text{ kcal/g-Atom } (664^\circ \text{ C}),$$

$$Ag_{0\cdot279}Zn_{0\cdot721}:\; W_E = 2\cdot09 \pm 0\cdot10 \text{ kcal/g-Atom } (632^\circ \text{ C}),$$

und damit die Schmelzentropien:

$$Ag_{0\cdot382}Zn_{0\cdot618}:\; W_E/T_E = 1\cdot99 \pm 0\cdot09 \text{ cal/Grad} \cdot \text{g-Atom},$$

$$Ag_{0\cdot279}Zn_{0\cdot721}:\; W_E/T_E = 2\cdot32 \pm 0\cdot11 \text{ cal/Grad} \cdot \text{g-Atom}.$$

Mit den Schmelzentropien von *Ag* und *Zn* erhält man für die Differenz der Schmelzentropien von Legierung und unverbundenem Metallgemisch:

$$Ag_{0\cdot382}Zn_{0\cdot618}\ (\gamma):\; (W_E/T_E)^{\text{Leg.}} - (W_E/T_E)^{\text{add.}} = -0\cdot27 \pm 0\cdot19 \text{ cal/Grad},$$

$$Ag_{0\cdot279}Zn_{0\cdot721}\ (\varepsilon):\; (W_E/T_E)^{\text{Leg.}} - (W_E/T_E)^{\text{add.}} = +0\cdot04 \pm 0\cdot21 \text{ cal/Grad}.$$

Die Werte sind also von Null nicht sehr verschieden. Daraus ist zu folgern, daß in beiden Legierungen beim Schmelzpunkt eine ungeordnete Atomverteilung vorliegt. Für die ε-Phase war dieser Be-

Tabelle 3. Mittlere spezifische Wärmen und Wärmeinhalte einer Silber—Zink-Legierung mit 61·8 Atom-% (= 49·5 Gew.-%) *Zn*.

(Einwaage 11·612 g *Ag* + 11·386 g *Zn*. — Schmelztemperatur 664° C. — Gewicht des Supremaxtiegels 7·243 bzw. 7·284 g.)

ϑ_2	ϑ_1	H	C_p	$\bar{c}_p$
255·5	20·5	1480	6·30	0·0772
309·5	21·5	1880	6,54	0·0802
350	23	2140	6·54	0·0802
394·5	19	2530	6·74	0·0826
454	22·5	2910	6·75	0·0827
501·5	20·5	3350	6·96	0·0853
551	20·5	3770	7·12	0·0873
601·5	21·5	4140	7·14	0·0875
607·5	20·5	4210	7·18	0·0880
685	21·5	6610	9·97	0·1222
687	22	6600	9·92	0·1216
701·5	19	6720	9·85	0·1207
722·5	25	6770	9·71	0·1090
774	23·5	7220	9·62	0·1079

Tabelle 4. Mittlere spezifische Wärmen und Wärmeinhalte einer Silber—Zink-Legierung mit 72·1 Atom-% (=61·0 Gew.-%) *Zn*.

(Einwaage 8·973 g *Ag* + 14·029 g *Zn*. — Schmelztemperatur 632° C. — Gewicht des Supremaxtiegels 6·428 g bzw. 7·267 g.)

ϑ_2	ϑ_1	H	$\bar{C}_p$	$\bar{c}_p$
253	17·5	1480	6·28	0·0813
254·5	18·5	1470	6·23	0·0807
302·5	19	1760	6·21	0·0804
308	19	1840	6·38	0·0826
402	18	2490	6·49	0·0840
402	19	2470	6·46	0·0836
446·5	19·5	2760	6·47	0·0837
457·5	20	2830	6·46	0·0836
499	18	3210	6·67	0·0854
530·5	18·5	3420	6·68	0·0855
580	20	3690	6·59	0·0853
605	20·5	3940	6·74	0·0872
662·5	20	6370	9·91	0·1283
689	22·5	6530	9·79	0·1267
718·5	22	6740	9·68	0·1253
770·5	23·5	7130	9·54	0·1235

fund auch zu erwarten[21]). Dagegen hätte man für die γ-Phase in Analogie zu der entsprechenden Phase des Systems *Cu—Zn*[22]) wenigstens eine teilweise Ordnung vermuten können. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen muß jedoch angenommen werden, daß eine solche geordnete Atomverteilung beim Schmelzpunkt verschwunden ist. Auffallenderweise ist der Unordnungsanteil der Schmelzentropie sogar schwach negativ, wobei die Abweichung von Null außerhalb der Fehlergrenze liegt. Eine Nachprüfung dieses Resultats an einer Legierung mit 61·5 Atom-% *Zn* führte zu praktisch den gleichen Werten für die spezifische Wärme und Schmelzwärme.

Gold—Cadmium.

Alle intermediären Phasen des Systems *Au—Cd* weisen bei tieferen Temperaturen Umwandlungen im festen Zustand auf. In solchen Fällen ist die Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen nach der angegebenen Methode erschwert, da beim Einwurf der auf höhere Temperaturen erhitzten Probe in das Calorimeter eine sehr

---

[21]) Vgl. A. J. BRADLEY und J. THEWLIS, Proc. Roy. Soc. London 112 (1926) 678.

[22]) Vgl. A. ÖLANDER, Z. physik. Chem. (A) 164 (1933) 428; 165 (1933) 75. A. J. BRADLEY und J. THEWLIS, Proc. Roy. Soc. London 112 (1926) 678.

schnelle Abkühlung erfolgt, bei der es fraglich ist, in welchem Maße die Umwandlung ablaufen kann und die Umwandlungswärme an das Calorimeter abgegeben wird. Nimmt man jedoch an, daß sich bei den calorimetrischen Versuchen jedesmal der gleiche Endzustand einstellt, gleichgültig, ob die Proben über oder unter den Schmelzpunkt erhitzt wurden, so sind zwar die gemessenen spezifischen Wärmen nicht eindeutig definiert, ihre Auswertung auf die Schmelzwärme dagegen ist exakt.

Wir stellten uns eine Legierung der β-Phase mit 36·6 Gew.-% *Cd* her, die der Zusammensetzung *AuCd* entspricht. Hier konnte nämlich mit einem eindeutig definierten Endzustand beim Einwurf in das Calorimeter gerechnet werden, da sich nach den Ergebnissen von Ölander[23]) der Übergang $\beta \rightarrow \beta'$ selbst durch ein Abschrecken z. B. von 430° C nicht verhindern läßt.

Tabelle 5. Mittlere spezifische Wärmen und Wärmeinhalte einer Gold–Cadmium-Legierung mit 50·0 Atom-% (= 36·3 Gew.-%) *Cd*.
(Einwaage 14·650 g *Au* + 8·350 g *Cd*. — Schmelztemperatur 627° C. — Gewicht des Supremaxtiegels 6·739 bzw. 6·942 g.)

ϑ_2	ϑ_1	H	C_p	$\bar{c}_p$
335	19	1930	6·12	0·0396
400·5	17·5	2480	6·22	0·0402
441	18·5	2700	6·38	0·0412
543·5	18	3600	6·86	0·0443
546	17	3570	6·74	0·0436
581	17·5	3830	6·80	0·0439
599	19·5	4020	6·93	0·0448
644	21	6440	10·33	0·0668
655	19·5	6560	10·32	0·0667
669	17	6670	10·22	0·0661
669	21	6650	10·25	0·0662
694·5	19	6710	9·93	0·0642
721·5	20	6920	9·86	0·0637
761	18·5	7420	10·00	0·0646

Die Einwaage betrug 0·1486 g-Atome Legierung. Die Meßdaten finden sich in Tabelle 5. Für Schmelzwärme und Schmelzentropie der Legierung *AuCd* ergeben sich danach folgende Werte:

$$W_E = 2{\cdot}14 \pm 0{\cdot}12 \text{ kcal/g-Atom } (627^\circ \text{ C}),$$

$$W_E/T_E = 2{\cdot}38 \pm 0{\cdot}14 \text{ cal/Grad} \cdot \text{g-Atom}.$$

[23]) A. Ölander, Z. Kristallogr. 83 (1932) 145.

Den Unordnungsanteil der Schmelzentropie erhält man mit den Schmelzentropien der reinen Metalle als praktisch gleich Null, nämlich zu:

$$(W_E/T_E)_{\text{Leg.}} - (W_E/T_E)^{\text{add.}} = +0{\cdot}01 \pm 0{\cdot}25 \text{ cal/Grad.}$$

Ölander hatte gefunden, 1. daß β-$Au-Cd$ bei 267° eine Umwandlung durchmacht[23]), 2. daß die unterhalb dieser Temperatur stabile Modifikation (β') ein etwas deformiertes $CsCl$-Gitter besitzt[23]), 3. daß bei 400° bis 450° das reine $CsCl$-Gitter auftritt[23]) und 4. daß der Fehlordnungsgrad bei dieser Temperatur 0·0045 beträgt[24]). Nach den Ergebnissen von Ölander ist $AuCd$ also bei 400° bis 450° noch ziemlich gut geordnet, nach unseren Messungen muß bei der Schmelztemperatur auf eine vollständig regellose Atomverteilung dieser Legierung geschlossen werden. Demnach dürfte das bisher vorliegende Zustandsdiagramm $Au-Cd$ insofern zu ergänzen sein, als nämlich in dem Gebiet etwa 500° bis 550° C ein Übergang geordnet → ungeordnet angenommen werden muß. Eine unabhängige röntgenographische Nachprüfung dieser Ergebnisse, unter Umständen durch Hochtemperaturaufnahmen, wäre erwünscht.

Silber–Cadmium.

Es wurde eine Legierung der ε-Phase des Systems $Ag-Cd$ mit 68·5 Gew.-% Cd hergestellt (Einwaage 0·1943 g-Atome Legierung). Aus den gemessenen spezifischen Wärmen bzw. den Wärmeinhalten (Tabelle 6) ergibt sich für die Schmelzwärme, die Schmelzentropie und den Unordnungsanteil der Schmelzentropie folgendes:

$Ag_{0\cdot325}Cd_{0\cdot675}$: $W_E = 2{\cdot}02 \pm 0{\cdot}10$ kcal/g-Atom (592°),

$W_E/T_E = 2{\cdot}34 \pm 0{\cdot}11$ cal/Grad · g-Atom,

$$(W_E/T_E)^{\text{Leg.}} - (W_E/T_E)^{\text{add.}} = -0{\cdot}03 \pm 0{\cdot}20 \text{ cal/Grad} \cdot \text{g-Atom.}$$

Nach diesem Befund ist also auch für die ε-Phase des Systems $Ag-Cd$ bei der gewählten Zusammensetzung auf eine vollständig ungeordnete Atomverteilung zu schließen. Das deckt sich mit den Angaben von Ölander[25]), der auf Grund von EMK-Messungen zu dem gleichen Ergebnis kam.

---

[24]) A. Ölander, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3819. Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 75; **173** (1935) 288. [25]) A. Ölander, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 107; **165** (1933) 75.

Tabelle 6. Mittlere spezifische Wärmen und Wärmeinhalte einer Silber—Cadmium-Legierung mit 67'5 Atom-% (= 68'5 Gew.-%) *Cd*.

(Einwaage 6'80 g *Ag* + 14'75 g *Cd*. — Schmelztemperatur 592° C. — Gewicht des Supremaxtiegels 6'040 g.)

ϑ_2	ϑ_1	H	C_p	$\bar{c}_p$
311'5	19	1880	6'41	0'0578
323	16	1960	6'39	0'0576
400'5	18'5	2560	6'70	0'0604
472	19	3020	6'66	0'0600
534	18	3500	6'78	0'611
551'5	19	3630	6'81	0'0614
642'5	19	6270	10'05	0'0906
652'5	20	6380	10'09	0'0910
656	16	6380	9'97	0'0899
668'5	19	6460	9'95	0'0897
690'5	19'5	6660	9'92	0'0894
746	20'5	6990	9'63	0'0868
754	17	7140	9'68	0'0873

Gold—Zinn.

Vom System *Au—Sn* wurde die Legierung *AuSn* untersucht, die über ein Schmelzmaximum entsteht und durch einen sehr engen Homogenitätsbereich ausgezeichnet ist. Die Einwaage betrug 0'1282 bzw. 0'1003 g-Atome Legierung. Die gemessenen Wärmeinhalte und mittleren spezifischen Wärmen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Mittlere spezifische Wärmen und Wärmeinhalte einer Gold—Zinn-Legierung mit 50'0 Atom-% (= 37'6 Gew.-%) *Sn*.

(Einwaage 12'627 g *Au* + 7'599 g *Sn* bzw. 9'86 g *Au* + 5'98 g *Sn*. — Schmelztemperatur 418° C. — Gewicht des Supremaxtiegels 9'664 bzw. 6'45 g.)

ϑ_2	ϑ_1	H	C_p	$\bar{c}_p$
222'5	20	1320	6'50	0'0411
247	18'5	1490	6'50	0'0411
250	20	1500	6'51	0'0412
287	19'5	1770	6'62	0'0419
337	18	2190	6'88	0'0436
367'5	19'5	2410	6'94	0'0439
379'5	20	2500	6'96	0'0441
440'5	19	6030	14'32	0'0906
466'5	19	6220	13'91	0'0881
536	20'5	6780	13'15	0'0833
547	20	6760	12'83	0'0812
635	19'5	7450	12'10	0'0766

JAEGER und BOTTEMA[26]) haben für die wahren spezifischen Wärmen der gleichen Legierung in dem Temperaturbereich 100° bis 300°, also nur für den festen Zustand, eine Formel angegeben, mit deren Hilfe sich auch vergleichbare mittlere spezifische Wärmen berechnen lassen. Man erhält damit Werte, die etwas niedriger liegen (etwa 1 bis 3%) als die unseren.

Aus unseren Meßdaten (Tabelle 7) ergibt sich:

$$AuSn: \quad W_E = 3{\cdot}06 \pm 0{\cdot}08 \text{ kcal/g-Atom } (418° \text{ C}),$$
$$W_E/T_E = 4{\cdot}43 \pm 0{\cdot}12 \text{ cal/Grad} \cdot \text{g-Atom},$$
$$(W_E/T_E)^{\text{Leg.}} - (W_E/T_E)^{\text{add.}} = +1{\cdot}58 \pm 0{\cdot}30 \text{ cal/Grad}.$$

Demnach sollte also *AuSn* bis nahe an den Schmelzpunkt vollständig geordnete Atomverteilung aufweisen, ein Befund, der auch durch das Schmelzmaximum und den engen Homogenitätsbereich nahegelegt und durch die Strukturuntersuchung von PRESTON und OWEN[27]) bestätigt wird, nach denen *AuSn* kristallchemisch analog *NiAs* aufgebaut ist. Besonders die Tatsache, daß die Phase ziemlich genau bei der Zusammensetzung 50 Atom-% kristallisiert, macht das Vorhandensein einer auch nur teilweisen Unordnung für den *NiAs*-Typ sehr unwahrscheinlich[28]).

Gold–Blei.

In dem System *Au*—*Pb* existieren zwei intermetallische Phasen: Au_2Pb und $AuPb_2$. Zur Bestimmung der Schmelzwärme nach dem angegebenen Verfahren ist nur die Legierung $AuPb_2$ geeignet[29]). Wir stellten insgesamt 0·1043 g-Atome Legierung her und erhielten die Meßdaten der Tabelle 8.

$AuPb_2$ entsteht peritektisch bei 254° C. Die Messungen an den flüssigen Legierungen konnten nur bis 300° herab durchgeführt werden, da in dem Bereich 254° bis 300° noch festes Au_2Pb neben der Schmelze vorliegt. Die Messungen an der festen Legierung $AuPb_2$ waren durch die niedrige Zerfallstemperatur erschwert, da die Meßfehler des Verfahrens bei kleinen Temperaturdifferenzen stärker ins

---

[26]) F. M. JAEGER und J. A. BOTTEMA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52 (1933) 89. — Vgl. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, III. Erg.-Bd., 2254. [27]) G. D. PRESTON und E. A. OWEN, Philos. Mag. (7) 4 (1927) 133. [28]) Vgl. hierzu F. LAVES und H. J. WALLBAUM, Z. angew. Mineral. 4 (1941/42) 17. [29]) Das Schmelzintervall bei der Zusammensetzung Au_2Pb ist so groß, daß die Extrapolation auf die Schmelzwärme zu größeren Unsicherheiten führen müßte.

Tabelle 8. Mittlere spezifische Wärmen und Wärmeinhalte einer Gold–Blei-Legierung mit 66'1 Atom-% (= 67'2 Gew.-%) *Pb*.

(Einwaage 6'97 g *Au* + 14'27 g *Pb*. — Schmelztemperatur 254° C. — Gewicht des Supremaxtiegels 10'32 g.)

ϑ_2	ϑ_1	H	$\overline{C}_p$	c_p
166'5	19'5	(990)	(6'72)	(0'0330)
182	19	1150	(7'06)	(0'0346)
188	19	1190	(7'03)	(0'0345)
202	18'5	1350	(7'38)	(0'0362)
213	18'5	1430	(7'38)	(0'0362)
329	19'5	4040	13'05	0'0641
367'5	18'5	4420	12'65	0'0621
380'5	18'5	4530	12'50	0'0614
401'5	21	4760	12'50	0'0614
417'5	19'5	4900	12'30	0'0604
433'5	20'5	5030	12'18	0'0598
466	19	5270	11'78	0'0578
475'5	20	5310	11'66	0'0572
528'5	21	5740	11'30	0'0555

Gewicht fallen. Trotzdem dürften die ungewöhnlich hohen spezifischen Wärmen im festen Zustand, die nach Tabelle 8 1 cal über dem Dulong-Petitschen Mittelwert liegen, reell sein[30]). Auch die Ermittlung der Schmelzwärme von $AuPb_2$ ist wegen der stärkeren Streuung der C_p-Werte bei den festen Legierungen und wegen der Notwendigkeit einer Extrapolation über einen größeren Temperaturbereich im flüssigen Zustand unsicherer als bei den anderen untersuchten Legierungen. Man erhält:

$$AuPb_2: \quad W_E = 1{\cdot}61 \pm 0{\cdot}18 \text{ kcal/g-Atom } (254° \text{ C}),$$

$$W_E/T_E = 3{\cdot}06 \pm 0{\cdot}34 \text{ cal/Grad} \cdot \text{g-Atom},$$

$$(W_E/T_E)^{\text{Lsg.}} - (W_E/T_E)^{\text{add.}} = +0{\cdot}94 \pm 0{\cdot}45 \text{ cal/Grad}.$$

Für die Zusammensetzung AB_2 hat $-R\,(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$ den Wert 1'26 cal/Grad. Obwohl das experimentelle Ergebnis mit einem relativ großen Fehler behaftet ist, kann man nach dem obigen Befund doch annehmen, daß die Phase $AuPb_2$ weitgehend geordnet

[30]) Die über ein Peritektikum entstehende feste Legierung wurde vor dem Einwurf in das Calorimeter nur kurz getempert. Daß die Gleichgewichtseinstellung trotzdem erreicht ist, zeigt die Reproduzierbarkeit der C_p-Werte nach verschiedenen Temperzeiten (Versuche 2 und 3 bzw. 4 und 5 in Tabelle 8).

ist. Angaben über ihren Ordnungszustand finden sich in der Literatur nicht. Einen Hinweis auf eine möglicherweise geordnete Atomverteilung bietet lediglich das sehr schmale Existenzgebiet von $AuPb_2$.

Tabelle 9. Mittlere spezifische Wärmen, Schmelzwärmen, Schmelzentropien und Unordnungsanteile der Schmelzentropie verschiedener Gold- und Silber-Legierungen.

System	*Au–Zn*		*Ag–Zn*		*Au–Cd*	*Ag–Cd*	*Au–Sn*	*Au P*
Atom-% Unedelmetall	50·0	88·9	61·8	72·1	50·0	67·5	50·0	66·1
C_{20}^{ϑ} für ϑ = 200° C	—	—	—	—	—	—	—	(7·2
250	—	6·53	—	6·26	—	—	6·53	—
300	—	6·66	6·50	6·32	—	6·40	6·70	—
350	—	6·79	6·61	6·39	6·11	6·48	6·88	12·8
400	—	6·91	6·72	6·45	6·26	6·56	7·05	12·4
450	6·67	7·06	6·83	6·51	6·41	6·64	14·12	11·9
500	6·71	10·82	6·93	6·58	6·57	6·72	13·49	11·5
550	6·74	10·48	7·04	6·65	6·73	6·80	12·95	—
600	6·78	10·28	7·15	6·70	6·89	10·40	12·44	—
650	6·81	10·05	7·25	9·97	10·33	10·05	—	—
700	6·85	9·91	9·88	9·74	10·11	9·82	—	—
750	6·90	9·81	9·65	9·58	9·91	9·65	—	—
800	10·64	—	—	9·45	—	—	—	—
850	10·38	—	—	—	—	—	—	—
Schmelztemperatur °C	760	490	664	632	627	592	418	254
Schmelzwärme kcal/g-Atom	2·94	1·78	1·86	2·09	2·14	2·02	3·06	1·
Schmelzentropie cal/Grad · g-Atom	2·85	2·33	1·99	2·32	2·38	2·34	4·43	3·
Unordnungsanteil der Schmelzentropie cal/Grad · g-Atom	+ 0·56 (± 0·25)	+ 0·03 (± 0·23)	− 0·27 (± 0·19)	+ 0·04 (± 0·21)	+ 0·01 (± 0·26)	− 0·03 (± 0·20)	+ 1·58 (± 0·30)	+ 0· (± 0·

Zusammenfassung.

Die Wärmeinhalte verschiedener Gold- und Silberlegierungen werden calorimetrisch zwischen Raumtemperatur und Temperaturen oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes bestimmt. Die aus den Meßdaten erhaltenen mittleren spezifischen Wärmen (ausgeglichene Werte), die Schmelzwärmen, die Schmelzentropien und die Differenzen aus den Schmelzentropien der Legierungen und denjenigen der entsprechend zusammengesetzten, unverbundenen Metallgemische sind in Tabelle 9 nochmals zusammengestellt. Die letztgenannte Größe, der Unordnungsanteil der Schmelzentropie, stellt ein Maß für den

Ordnungszustand der betreffenden Legierung beim Schmelzpunkt dar derart, daß einer vollständig ungeordneten Legierung ein Wert von Null, einer vollständig geordneten Legierung, z. B. bei der Zusammensetzung *AB*, ein Wert von 1·38 cal/Grad zukommt. Teilweise geordnete Legierungen haben zwischen diesen beiden Grenzen liegende Werte. Die intermetallischen Phasen *ε-Au—Zn*, *ε-Ag—Zn* und *ε-Ag—Cd* kristallisieren danach in Übereinstimmung mit Angaben der Literatur mit vollständig regelloser Atomverteilung. Für *AuZn* wurde eine teilweise Ordnung gefunden, ein Befund, der sich ebenfalls mit den Literaturangaben in Übereinstimmung bringen läßt. Für die bei tieferen Temperaturen mindestens teilweise geordneten Phasen *γ-Ag—Zn* und *AuCd* muß nach den vorliegenden Ergebnissen nahe der Schmelztemperatur vollständige Unordnung angenommen werden. *AuSn* und $AuPb_2$ sind nach dem thermochemischen Befund weitgehend geordnet.

Stuttgart, Institut für Physikalische Chemie der Metalle am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Orientierte Abscheidung von Alizarin und anderen Anthracenabkömmlingen auf anorganischen Trägergittern.

Von

A. Neuhaus.

(Mit 15 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 5. 43.)

Inhalt.

I. Kristallographie und Kristallstruktur von Alizarin. — II. Orientierte Abscheidung von Alizarin auf verschiedenen anorganischen Trägergittern. a) Alizarin auf (100)-*NaCl*. b) Weitere Anthracenabkömmlinge auf (100)-*NaCl*. c) Alizarin auf *KCl*, *KBr* und *KJ*. d) Alizarin auf (111)-CaF_2. e) Alizarin auf (100)-NH_4Cl. f) Alizarin auf $NaNO_3$ und $CaCO_3$. g) Alizarin auf (001)-Glimmer. — III. Variation der Gastkomponente. — IV. Metrische Beziehungen und Natur der verknüpfenden Kräfte orientiert verwachsender Partner.

Im Rahmen der systematischen Untersuchungen des Verfassers über „partiell-isomorphe" Systeme[1])[2]) wurden außer vielen neuen abnormen Mischsystemen insbesondere auch zahlreiche **neue orientierte Verwachsungen** zwischen verschiedenartigen Stoffgruppen aufgefunden, von denen im folgenden einige strukturell bereits weitgehend deutbare Fälle aus der Gruppe der **anorganischen Trägerkristalle mit organischen Farbstoffen** bekanntgemacht seien.

I. Kristallographie und Kristallstruktur von Alizarin.

Alizarin und viele andere Anthracenabkömmlinge lassen sich, wie zum Teil mit W. Noll ausgeführte Abscheidungsversuche ergeben haben[3]), auf flächenzentrierten wie raumzentrierten Alkalihalogeniden, auf $NaNO_3$, $CaCO_3$, CaF_2, Glimmer, Chlorit[3]), *ZnS*, Sb_2S_3 und *PbS*[4])

[1]) A. Neuhaus, Über partiell-isomorphe Mischsysteme organischer Substanzen. Z. physik. Chem. (A) **191** (1943) 359. Partiell-isomorphe Systeme. Z. Kristallogr. (im Druck). [2]) A. Neuhaus Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung. Z. angew. Ch. **54** (1941) 527. [3]) Hierbei wurde zur Vermeidung aller Sölvatationseinflüsse und -komplikationen nach einem sublimativen Verfahren gearbeitet. Über dieses Verfahren, sowie über zahlreiche weitere gesetzmäßige Verwachsungen, soll zusammen mit W. Noll später berichtet werden. [4]) Naturwiss. **1943** (im Druck).

orientiert zur Abscheidung bringen. Da von den gut orientiert abscheidbaren organischen Fremdkomponenten bisher jedoch keine einzige strukturell soweit aufgeklärt worden ist, daß eine Ortsangabe der die Verknüpfung bewirkenden aktiven Gruppen im Molekül, wie im Gitter, möglich gewesen wäre, so ist in Gestalt des **Alizarins** zunächst eine mit den meisten genannten Trägern besonders gut verwachsende Fremdkomponente genauer untersucht worden[2]).

a) **Allgemeines**: Kristallsystem: rhombisch-holoedrisch;

Summenformel: $C_{14}H_8O_4$; Strukturformel: [O, OH, ·OH, O]

Molekelgewicht: 240·1; spez. Gew. (18°): $= 1·54_0$; Farbe: hochrot.

b) **Morphologie**: 1 bis 2 mm lange und rund $^1/_2$ mm dicke Nädelchen mit den Formen (130)[5]), (110)[6]) sowie seltener (010) und (001). (130)-(1$\bar{3}$0)[5]) = 77° 49′; (110)-(1$\bar{1}$0)[6]) = 30° 0′. Schlechte Spaltbarkeit nach (001). Nadelachse = c-Achse. Aufstellung siehe Abb. 1.

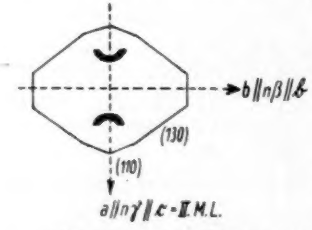


Abb. 1. Alizarin, Schnitt ⊥ ·

c) **Optik**: Zweiachsig negativ; Achsenebene parallel (010); I. Mittellinie $= n_\alpha \parallel c$-Achse, n_α rund 1·55; n_β und $n_\gamma > 1·80$. Längszone der Nädelchen stark negativ. Pleochroismus mäßig. Doppelbrechung hoch. Orientierung der Hauptlichtbrechungachsen α, β, γ und der Hauptabsorptionsachsen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ siehe Abb. 1.

d) **Kristallstruktur**: Translationsgruppe: $\Gamma_0'-C$; Raumgruppe: $D_{2h}^{21} - Cmma$. Zellendaten: $a = 21·0$ Å; $b = 77·4$ Å; $c = 3·75$ Å; $z = 24$. Quadratische Form des Gitters: $\sin^2 \alpha = 0·001343\, h^2 + 0·00009634\, k^2 + 0·04211\, l^2$. Außer den Auslöschungen der Raumgruppe wurden die folgenden speziellen Auslöschungen beobachtet: $(h00)$ nur für $n = 4$; $(0k0)$ nur für $k = 12$; $(00l)$ nur für $l > 1$; weitaus intensivster Reflex

---

[5]) Das ist (110) nach Groths Handbuch der chemischen Kristallographie V, 443.

[6]) Das ist (310) nach Groths Handbuch der chemischen Kristallographie V, 443.

der Pulveraufnahmen war 261; in erheblichem Abstand folgten 260 und 0120. Wahrscheinlich sind außer den Gitterpunkten 000 und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ auch die Punktlagen $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$ und $\frac{3}{4}\frac{3}{4}0$ besetzt.

Molekülorientierung: Wachstumshabitus und optische Eigenschaften des Alizarins zusammen mit den gefundenen Abmessungen der Zelle und den aus Raumerfüllungszahlen zu errechnenden Dimensionen des Einzelmoleküls (siehe Abb. 2) machen es von vornherein wahrscheinlich, daß die Benzolebenen des Alizarinmoleküls parallel bzw. sehr nahe parallel (001) orientiert sind und ließen vermuten, daß die Molekellangachse L nahe parallel a-Zelle und die Breitachse B nahe parallel b-Zelle liegt. Die Auslöschungen bestätigten diese Vermutung auch durchaus. Damit tritt Alizarin in sehr nahe morphotrope[7]) Beziehungen zu Anthrachinon (Tabelle 1), wenngleich beide Gitter, offenbar als Folge der durch

Abb. 2.
Alizarin-Zweiermolekül.

Tabelle 1. Morphotropie: Anthrachinon – Alizarin.

	Anthrachinon	Alizarin
R.-Gr.	$D_{2h}^{13} - Pmmn$	$D_{2h}^{21} - Cmma$
a (Å)	19·7	21·0
b (Å)	24·6	$77{\cdot}4 = 3 \cdot 25{\cdot}8$
c (Å)	3·95	3·75
z	8	$24 = 3 \cdot 8$
Mol-Länge	$\sim \parallel a$	$\sim \parallel a$
Mol-Breite	$\sim \parallel b$	$\sim \parallel b$
Mol-Dicke	nahe $\parallel$ (0 0 1)	sehr nahe $\parallel$ (0 0 1)

die OH-Gruppen bedingten andersartigen Assoziation des Alizarins, nicht die gleiche Raumgruppe aufweisen und somit im einzelnen noch mancherlei Unterschiede besitzen. Im einzelnen ergibt sich die folgende allgemeine Orientierung: Moleküldicke sehr nahe parallel c, L nahe parallel a und B nahe parallel b. Weitere Orientierung und Strukturvorschlag für eine Intensitätskontrolle folgen dann relativ leicht aus dem Auftreten von $h00$ nur für $n=4$, $0k0$ nur für $k=12$, $00l$ nur für $l>1$, der Zentrierung von (001) und der überragend intensiven Streuung von (261). Da die Bestimmung der einzelnen Atomko-

[7]) P. v. Groth, Elemente der Physikalischen und Chemischen Kristallographie, München 1921.

ordinaten der für die Verwachsung besonders wichtigen *OH*-Gruppen durch eine Intensitätsdiskussion doch nicht möglich gewesen wäre, ihre Lage mit vorstehenden Angaben aber bereits hinreichend gegeben ist, so ist auf eine Weiterführung der Strukturbestimmung verzichtet worden.

Für die Lage der *OH*-Gruppen ergibt sich hiernach: Bei der Aufreihung der Molekülllangachsen $\parallel a$ kann als ziemlich sicher angesehen werden, daß je zwei Moleküle über die β-ständigen *OH*-Gruppen gemäß Abb. 2 zu Dimolekülen assoziiert sind, deren Enden also Kohlenwasserstoff-Charakter besitzen. Da diese wenig assoziationsbefähigten Molekülenden die $h00$-Ebenen bilden, so dürften diese Netzebenen als Verwachsungsebenen wohl kaum in Frage kommen. Ähnliches dürfte ebenfalls für die von den Benzolebenen gebildeten (001)-Netzebenen gelten, deren Dispersionskräfte zwar andere Benzolebenen parallel zu richten vermögen, in Konkurrenz mit starken Dipolgruppen und gegenüber einem ionogenen Trägergitter aber keine Rolle spielen dürften. Die weitere Diskussion der energetisch günstigsten Verwachsungsrichtung schließt sich wegen der nahen Parallelität der drei Molekülachsen mit den drei Zellenachsen (Tabelle 1) der Einfachheit halber am besten an die Molekülgestalt an, die als rechteckige Latte vorzustellen ist, aus deren beiden Seitenflächen die freien *OH*-Gruppen praktisch senkrecht herausstecken (Abb. 3). Wie die Abbildung zeigt, sind aber nicht nur ($h00$) und ($00l$) als Verwachsungsebene energetisch ungeeignet, sondern auch ($hk0$)-Flächen verschiedenster Neigung, da die freien *OH*-Gruppen bei ihnen durch die ziemlich langen Kohlenwasserstoffenden abgeschirmt werden und somit für eine assoziative Betätigung in diesen Richtungen ebenfalls ausscheiden (sterische Hemmung). Ähnliches gilt für die ($0kl$)- und (hkl)-Flächen, so daß aus energetischen und sterischen Gründen für eine Verwachsung lediglich ($0k0$) und nahe benachbarte Lagen in Frage kommen. Damit ist die Grundlage für eine Diskussion der in folgendem zu beschreibenden Verwachsungsbefunde gegeben.

Abb. 3. (001)-Alizarin (Ausschnitt); Molekülfolge a.

II. Orientierte Abscheidung von Alizarin auf verschiedenen organischen Trägergittern.

a) Alizarin auf (100)-*NaCl*.

Alizarin läßt sich, wie das Photo Abb. 4 zeigt, ausgezeichnet auf (100)-*NaCl* orientiert zur Abscheidung bringen, wobei die Langachse der nadeligen Kristallite ∥ [011]- bzw. [011]-*NaCl* orientiert ist. Die Größe der Nädelchen und die Dichtigkeit ihrer Packung läßt sich durch geeignete Versuchslenkung weitgehend variieren. Im allgemeinen waren die beiden gleichwertigen kristallographischen [110]-Richtungen auch

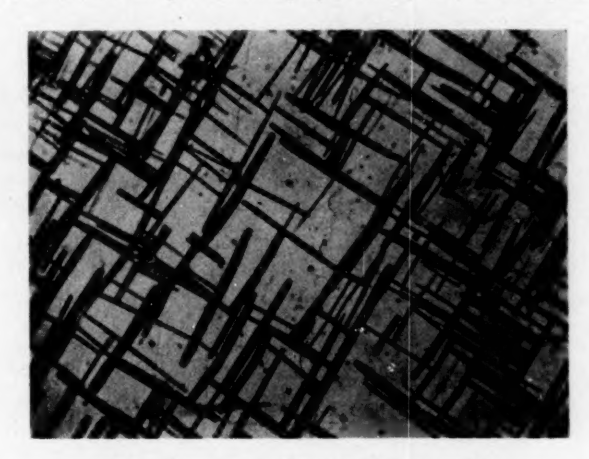


Abb. 4. Alizarin auf (001)-*NaCl*. Vergr. 350fach.

im Verwachsungstest gleichwertig. Gelegentlich bildeten sich aber auch Partien, die nur e i n e Nadelrichtung enthielten, bzw. deren Kristallite zu einem flächigen Einkristallbereich zusammengewachsen waren. Solche Bereiche ließen sich recht gut konoskopisch untersuchen und lieferten damit die Unterlage für die Orientierung der Verwachsungsnetzebene.

Die Identifizierung der Nadelachse der Kristallite mit der kristallographischen *c*-Achse ist mit Hilfe der optischen, insbesondere der Absorptionseigenschaften leicht und sicher gegeben und damit zugleich die Orientierung e i n e r Gitterrichtung des Alizarins zu e i n e r Gitterrichtung des *NaCl*, und zwar:

Nadelrichtung der Kristallite (= *c*-Achse) parallel [110]-*NaCl*.

Um auch die verwachsende Alizarinnetzebene festzustellen, wurden sowohl möglichst grob gezüchtete einzelne Kristallite als auch flächige Einkristallbereiche mit e i n e r c-Achsenorientierung (siehe oben) konoskopisch untersucht. Auf diesem Wege ergab sich, daß senkrecht aus der Verwachsungsebene des Alizarins die optische Normale aussticht, daß die Verwachsungsebene also die (010)-Ebene des Alizarins ist. Die konoskopischen Bilder waren bei Benutzung von Immersion und 800facher Vergrößerung recht gut, so daß höchstens die Berücksichtigung der Schnittlage senkrecht zur stumpfen Mittellinie bei der Bildauswertung noch in Frage käme. Das ist indessen nicht sehr wahrscheinlich. D a m i t s c h e i d e n a l s V e r w a c h s u n g s e b e n e n a l s o a l l e

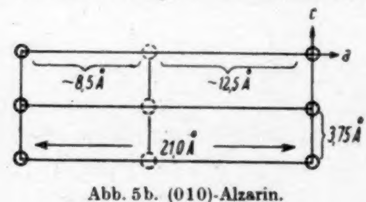
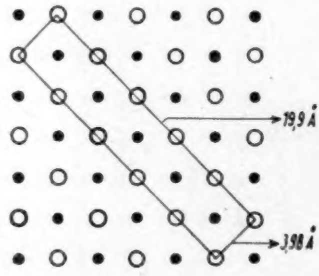


Abb. 5b. (010)-Alzarin.
O OH bzw. CO bzw. $\overset{O}{\underset{O}{}} > H \cdots$.



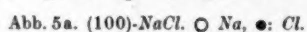


Abb. 5a. (100)-$NaCl$. O Na, •: Cl.

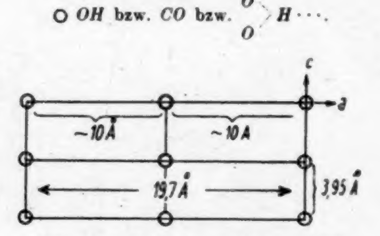


Abb. 5c. (010)-Anthrachinon. O CO.

E b e n e n a u ß e r (010) (und eventuell 100) a u s. Es ergibt sich mithin als wahrscheinlichste wirkliche Verwachsungsebene gerade jene Netzebene des Alizarins, die auch als einzige Netzebene s t a r k e e n e r g e t i s c h u n d s t e r i s c h u n a b g e s c h i r m t e D i p o l g r u p p e n a l s B a u s t e i n e aufweist! Die M e t r i k der einander so zugeordneten Netzebenen von Trägerkristall und Gast geben die Abb. 5a und 5b wieder, wobei in den Gitterpunkten der Alizarinnetzebene die OH-Dipole der 1-Stellung nebst einem Teil der CO-Gruppen (dazu Abb. 5a und 5b) vorzustellen sind. Wie die abgebildeten Netzausschnitte zeigen, bilden diese OH-Dipole — dasselbe gilt für einen Teil der Ketogruppen bzw. für die Chelatkonfigurationen —, ein Netzmuster, das einem geeigneten Ausschnitt aus der Trägerfläche

metrisch recht nahe entspricht. Hierbei ist besonders bemerkenswert, daß letzterer Ausschnitt, entsprechend der gleichartigen Besetzung des Alizarinnetzes, ebenfalls nur von einer Sorte von Bausteinen besetzt wird (*OH* und *CO* sind hier als gleichartig anzusehen). (010)-Alizarin und (100)-*NaCl* sind also „affine" Netzebenen[1][2]) mit engen zweidimensionalen Impfbeziehungen. *NaCl* und Alizarin stehen mithin im Verhältnis der „partiellen Isomorphie"[1][2]). Als verknüpfende Kräfte kommen Pol-Dipolkräfte[8]) bzw. Haupt-Nebenvalenzkräfte[9]) oder *H*-Brücken[2]) in Frage.

Damit wäre die vorstehend bekanntgemachte gesetzmäßige Verwachsung, gemessen an unserem gegenwärtigen Wissen über derartige Verwachsungsmechanismen, bereits recht weitgehend und recht befriedigend gedeutet.

b) Weitere Anthracenabkömmlinge auf (100)-*NaCl*.

Um insbesondere Natur- und Wirkungsweise der verknüpfenden Kräfte orientierter Abscheidungen von der Art des partiell-isomorphen Paares Alizarin—*NaCl* studieren zu können, wurden zahl-

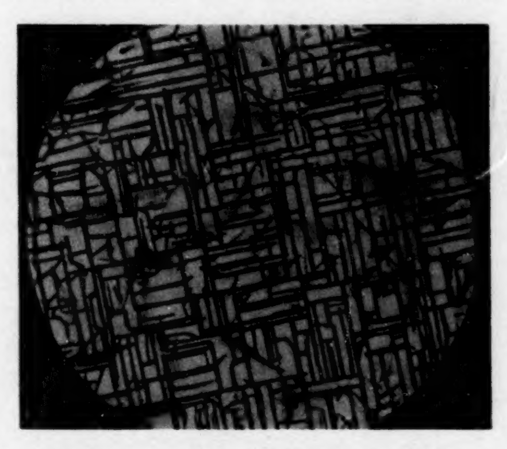


Abb. 6. 1,8-Diamino-Anthrachinon auf (001)-*NaCl*. Orientierung ∥ [110]. Vergr. 160fach.

[8]) K. L. Wolf, Theoretische Chemie, Teil 3, Das gebundene Molekül. Leipzig 1943. In: Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. IV, [9]) G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937.

reiche weitere Keto-, Oxy-, Amino-, Methoxy-, Nitro- usw. -Abkömmlinge des Anthracens[1]) auf ihre Verwachsungsfähigkeit mit *NaCl* geprüft. Dabei wurden bisher rund 20 weitere, zum Teil sehr vollkommene und schöne Verwachsungen neu aufgefunden, z. B. mit: Anthranol, Anthrarobin, 1- und 2-Oxy-Anthrachinon, 1-Methoxy-A., 2-Amino-A.; 2-*Cl*-A.; 1-*Cl*-A.; 1-Methylamino-A.; 1, 8-Dioxy-A.; 1, 8-Diamino-A.; 1,4-Dioxy-A.; 1, 4-Diamino-A.; 1, 2, 4, 8-Tetramino-A. u. v. a. (siehe Photo Abb. 6). Auf diese Verwachsungen soll indes noch nicht näher eingegangen werden, weil zur Zeit außer Purpurin[1]) keine einzige dieser vielen Substanzen selbst die geringste kristallographische oder röntgenographische Bearbeitung erfahren hat, und auch Purpurin ist für eine erfolgreiche Diskussion noch zu unvollständig untersucht.

Von besonderem Interesse für den Aufwachsungsmechanismus war nun das Grundmolekül der genannten Abkömmlinge, Anthrachinon selber, sowie ferner 2-Oxy-Anthracen und Anthranol:

CH

COH

, weil sie den reinen Einfluß der Ketogruppen bzw. ihres Fehlens aufzuzeigen gestatten. Das mehrfach wiederholte Abscheidungsexperiment ergab, im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen bei der Bildung „partiell-isomorpher" Mischsysteme[1]), eindeutige und bereichsweise sogar recht gute Orientierung von Anthrachinon[10]) und Anthranol auf (100)-*NaCl* nach demselben Verwachsungsgesetz, wie für Alizarin gefunden (siehe Abb. 5c), während 2-Oxy-Anthracen offenbar dem für *β*-Naphthol gefundenen Verwachsungsgesetz folgt (Neuhaus, Neues Jb. Mineral. Monatshefte (A) im Druck). Jedenfalls sind also Oxy- bzw. Ketogruppen allein auch bereits ausreichend, um zusammen mit den Polkräften der Trägernetzebene die Bildung gesetzmäßiger Verwachsungen zu bewirken (Metrik und Lage der *OH*- bzw. *CO*-Gruppen siehe Abb. 5c).

---

[10]) Anmerkung bei der Korrektur: Während der Niederschrift des Vorstehenden (die Ergebnisse wurden am 19. 4. 43 dem RWA eingereicht) erschien in den Naturwiss. **1943**, S. 146 eine mir erst während der Korrektur bekannt gewordene Kurzmitteilung von J. Willems, in der die orientierte Abscheidbarkeit von Anthrachinon auf Alkalihalogeniden als Einzelbeobachtung ebenfalls festgestellt wird. Nähere Angaben dazu werden nicht gemacht.

Damit erhebt sich die Frage, ob auf Trägerflächen mit Polkräften orientiert abzuscheidende Fremdkomponenten überhaupt permanente Dipole enthalten müssen oder ob die starken Polkräfte nicht auch befähigt sind dipolfreie Substanzen, etwa im Sinne der Assoziation von Nitroverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, also durch Induktionsbindung[8])[9]) zu orientieren. Diese Frage wird noch geprüft[4]).

c) Alizarin auf *KCl*, *KBr* und *KJ*.

Um den Einfluß verschiedener Ionenarten des Trägers auf die Orientierungsfähigkeit von Alizarin zu prüfen, wurden Abscheidungsversuche auf (100)-*KCl*, (100)-*KBr* und (100)-*KJ* vorgenommen. Hierbei ergab sich in allen drei Fällen gute bzw. deutliche orientierte Abscheidung, sowohl von Alizarin, Anthrachinon, Anthrarobin als auch von einer größeren Anzahl anderer Anthrachinonabkömmlinge auf den genannten Trägerflächen. Die Orientierung war in allen Fällen gleich der für *NaCl*–Alizarin gefundenen. Über die Verwachsungsgüte untereinander und im Verhältnis zu jener auf *NaCl*, die in Hinblick auf die metrische Toleranz und auf die speziellere Natur der Verknüpfung wichtig wäre, kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden. Jedenfalls ist die metrische Toleranz offensichtlich erheblich (*NaCl*–*KJ* weisen rund 27% Längenunterschied der primitiven Perioden auf).

d) Anthrachinonabkömmlinge auf (111)-Flußspat.

Von besonderem Interesse für die Natur der verknüpfenden Kräfte, also ob Pol-Dipolbindung, d. h. polare Verknüpfung, oder *H*-Brücke, also mehr unpolare Bindung[2]), mußte ein Trägerkristall mit Fluor als Halogen sein. Als solcher wurde Flußspat, dessen Spaltfläche (111) metrisch hinreichend geeignet ist, gewählt. Abscheidungsversuche ergaben, daß auch dieser Trägerkristall orientierte Verwachsungen mit mehreren Anthracenabkömmlingen zu bilden vermag, und zwar am besten mit 1-Methylamino-Anthrachinon. Wiederum war die Nadelrichtung, das ist die kristallographische *c*-Achse, der Kristallite etwa gleichwertig parallel den drei kristallographisch äquivalenten [110]-Richtungen in (111) orientiert. Die Verwachsungsgüte war jedoch nicht entfernt so vollkommen wie bei den Alkalihalogeniden. Ob die Ursache hierfür an der Beschaffenheit der Trägerfläche oder sonst an der Verwachsungstechnik liegt bzw. ob eine Auswirkung der Natur der Bausteine vorliegt, kann noch nicht entschieden werden, so daß Schlüsse aus diesem Befund nicht gezogen werden sollen.

e) Orientierte Abscheidung von Alizarin auf (100)-Salmiak.

Da weitgehender isomorpher Bausteinaustausch, also Austausch unter Konstanthaltung der Struktur der Trägernetzebene und der Natur der Bausteine, trotz erheblicher Veränderung der Periodenlängen immer wieder zum gleichen Verwachsungsgesetz mit Alizarin und zahlreichen anderen Anthracenabkömmlingen geführt hat, sollte nunmehr geprüft werden, welche Rolle die Metrik überhaupt spielt. So könnte es nach den bisherigen Ergebnissen scheinen, daß die Verwachsungspartner auf hinreichende Übereinstimmung der einfachsten Identitätsperioden der analogen Gitterrichtungen gar keinen sonderlichen Wert legen, daß es vielmehr genügt, wenn irgendein höheres Vielfaches der einen Periode mit einem anderen Vielfachen der „partiell-isomorphen" Gegenperiode genügend übereinstimmt. Eine solche Übereinstimmung ließe sich aber bei genügend hoher Periodenzahl stets erreichen, so daß die Metrik dann nebensächlich wäre. Für die Beantwortung dieser Frage erschien das raumzentrierte Salmiakgitter geeignet, da es, wie Abb. 7 zeigt, sowohl nach [100] wie auch nach [110] gleichartig besetzte und hinsichtlich der Periodenlänge nicht übermäßig stark voneinander abweichende Gittergerade aufweist (Längendifferenz der primitiven Perioden [100] und [110] = 35%). Energetisch scheinen beide Perioden für eine Verwachsung mit Alizarin gleichwertig zu sein. Metrisch sollte die [100]-Periode und ihre Normale in (001) der [110]-Periode und ihrer Normalen in (001) aber

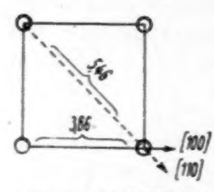


Abb. 7. (100)-NH_4Cl. ○ Cl (oder NH_4).


Abb. 8. 1-Methylamino-Anthrachinon auf (001)-NH_4Cl. Orientierung ∥ [100]. Vergr. 350fach.

deutlich überlegen sein, so daß eine anders orientierte Aufwachsung erwartet werden müßte als bei $NaCl$. Das Experiment ergab tatsächlich, wie das Photo Abb. 8 zeigt, eine eindeutige Auswahl der metrisch günstigeren [100]-Richtung als „Impflinie". Daraus folgt weiter, daß die Verwachsung offensichtlich von der hinreichenden Analogie der einfachsten bzw. geringzähliger vielfacher Bausteinabstände, nicht aber von der Analogie beliebiger höherer Polyperioden abhängt.

f) Anthracenabkömmlinge — $NaNO_3$ und $CaCO_3$.

1. Als nächster Schritt der Abwandlung des Trägerkristalls wurde das Halogen-Ion durch ein O-haltiges Ion ersetzt. Am geeignetsten hierfür erschien $NaNO_3$, weil es gut und leicht nach (10$\bar{1}$1) spaltet, und zwar weit leichter als $CaCO_3$, und weil es sich von $NaCl$ nur durch Austausch der einen Ionenart unterscheidet. Abscheidungsversuche führten auch bei diesem Trägerkristall zu zahlreichen neuen orientierten Verwachsungen mit den verschiedensten Anthracenabkömmlingen, z. B.: Alizarin, Anthranol, 2-OH-Anthracen, 1, 4-Dioxy-Anthrachinon, 1, 8-Dioxy-A., 1, 8-Diamino-A. u. a. Die Orientierung war in den genannten Fällen stets derart, daß die Nadelrichtung der auch hier ausschließlich nadelförmig gewachsenen und streng gerade auslöschenden Farbstoffkriställchen parallel zur kurzen Rhombusdiagonalen ausgerichtet war. Die metrischen Verhältnisse der Verwachsung mit Alizarin (und Anthrachinon) gibt Abb. 9 zusammen mit Abb. 5b (und 5c) wieder. Die Übereinstimmung der beiderseitigen korrespondierenden Gitterperioden ist, wie die Abbildung zeigt, gut (affine Gitterrichtungen). Wiederum fällt auf, daß die „impfende Trägerkette", wie in allen bisherigen Fällen, gleichartig besetzt ist (mit Na-Ionen bzw. NO_3-Ionen bzw. O). Nimmt man weiter an, daß die Verwachsungsebene hier dieselbe ist wie im System $NaCl$—Alizarin (die konoskopische Prüfung war wegen der starken Doppelbrechung des Trägerkristalls in diesem Falle nicht möglich), so würde auch senkrecht zur Nadelachse der Alizarinkristallite

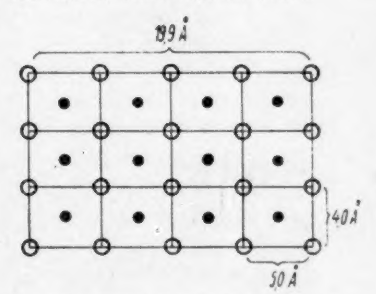


Abb. 9. (10$\bar{1}$1)-$NaNO_3$($CaCO_3$). ○ Na (bzw. Ca), ● NO_3 (bzw. CO_3).

eine entsprechend gute metrische Übereinstimmung mit der Trägerfläche (affine Gitterrichtung) bestehen wie bei den Alkalihalogeniden (vgl. Abb. 9). Damit entsteht also ein Paar einander zugeordneter, metrisch und energetisch analoger, mithin „partiell-isomorpher" Netzebenen mit engen wechselseitigen Impfbeziehungen[11])[1]) und Pol-Dipolkräften bzw. H-Brücken als möglichen verknüpfenden Kräften.

Verwachsungsgesetz: (010)-Alizarin ‖ $(10\bar{1}1)$-$NaNO_3$; c-Alizarin ‖ zur kurzen Rhombusdiagonale von $(10\bar{1}1)$-$NaNO_3$.

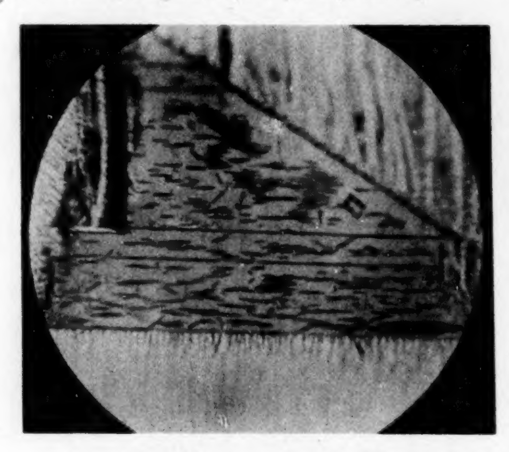


Abb. 10. 1, 8-OH-Anthrachinon auf $(11\bar{2}1)$-$NaNO_3$.

In einzelnen Fällen, z. B. 1, 4-Diamino-Anthrachinon, war die Nadelachse der Kristallite parallel zur langen Rhombusdiagonalen von $(10\bar{1}1)$-$NaNO_3$ orientiert, also senkrecht zur ersteren Orientierung. Über die Ursache dieser abweichenden Orientierung kann zur Zeit zwar noch nichts Endgültiges ausgesagt werden; nach den unter 1. gemachten Erfahrungen dürfte jedoch anzunehmen sein, daß diese Orientierungsänderung in einer Änderung der c-Periode des Kristallgitters unter Erhaltung der allgemeinen Orientierung des Molekülgerüstes parallel oder nahe parallel (001) zu suchen ist (vgl. III).

3. Besonders interessant ist eine orientierte Abscheidung von 1, 8-Dioxy-A. auf einer Kombination von $(10\bar{1}1)$ mit $(11\bar{2}1)$, weil

[11]) C. Weygand, Hand- und Jahrbuch der Chemie und Physik 2, III, C, 1941.

sie die Abhängigkeit der Orientierung von der kristallographischen Natur der Trägerfläche sehr schön zum Ausdruck bringt. Abb. 10 gibt dieses Aufwachsungspräparat mit scharf eingestellter (11$\bar{2}$1)-Fläche wieder. Orientierung: Nadelachse (= c-Achse der Kristallite) parallel zur kurzen Rhombusdiagonalen auf (10$\bar{1}$1), aber parallel zur langen Rhombusdiagonalen auf (11$\bar{2}$1). Die letztere Orientierung ist auf dem Bilde gut zu sehen. Erstere ließ sich bei der notwendigen starken Vergrößerung nicht zugleich mit letzterer scharf einstellen; sie ist aber doch noch gut erkennbar. Betrachtet man die diesen beiden Verwachsungen entsprechenden Gitternetze (Abb. 11 u. 9), so zeigt sich wiederum, daß die Farbstoffnädelchen sich in beiden Fällen gleichartig besetzte Gitterlinien des Trägers ausgesucht haben, auch wenn die metrische Übereinstimmung dadurch schlechter geworden ist (5 Å statt 4 Å).

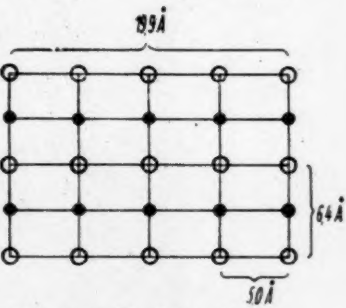


Abb. 11. (11$\bar{2}$1)-$NaNO_3$($CaCO_3$). ○ Na (bzw. Ca), ● NO_3 (bzw. CO_3).

4. Nach den vorstehenden Ergebnissen kann es nicht mehr überraschen, daß auch auf (10$\bar{1}$1) des mit $NaNO_3$ isomorphen und metrisch praktisch identischen $CaCO_3$ zahlreiche orientierte Abscheidungen von Anthracenabkömmlingen erzielt wurden (bisher wurden sieben dargestellt, ihre Zahl kann nunmehr aber naturgemäß leicht vervielfacht werden). Zu ihrem allgemeinen Verständnis kann auf die Ergebnisse der entsprechenden Verwachsungen mit $NaNO_3$ als Trägerkristall hingewiesen werden. Über mögliche, durch den Austausch Na—Ca und NO_3—CO_3 bedingte feinere Unterschiede im Aufwachsungsverhalten sind Versuche im Gange.

g) Alizarin auf (001)-Glimmer.

Ein weiterer Schritt der Abwandlung des Trägerkristalls wurde mit der Wahl von Glimmer (Muskovit) vollzogen, da letzterer keine freien negativen Ionen in der Trägerfläche mehr enthält, sondern neben freien K-Ionen nur OH-Dipole und bei eventueller Berücksichtigung von H-Brücken-Bindung halb unpolar an Si gebundene O-Bausteine[2]). Bei dieser Besetzung der Trägerfläche konnte erwartet werden, daß Oxy- und Aminoabkömmlinge sich nicht mehr so

gleichartig verhalten würden wie bei den bisherigen Trägern, die jeweils etwa gleich starke, freie, positive und negative Ionen als Bausteine aufwiesen. Die bisherigen Abscheidungsversuche scheinen diese Erwartung auch zu bestätigen. So erhielt ich mühelos sehr schöne Verwachsungen mit folgenden Oxy-Anthrachinonen: 1-Oxy-A.; 2-Oxy-A.; 1, 2-Dioxy-A. (= Alizarin; dazu Photo Abb. 12); 1, 8-Dioxy-A.; 1, 4, 5-Trioxy-A. und 1, 2, 4-Trioxy-A. (= Purpurin, dazu Photo Abb. 13). Gute orientierte Abscheidungsfähigkeit fand ich ferner für

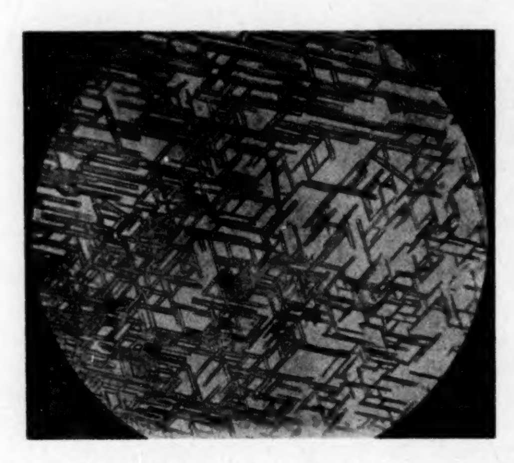


Abb. 12. Alizarin auf (001)-Glimmer. Orientierung den hexagonalen Nebenachsen. Vergr. 160fach.

1-Amino-A.; 2-Amino-A. und 1-Methylamino-A., während alle Versuche, z. B. 1, 2-Diamino-A. oder 1, 4-Diamino-A. oder 1, 8-Diamino-A. orientiert abzuscheiden, negativ blieben. Die Orientierungsfähigkeit der Oxyverbindungen dürfte energetisch als Auswirkung der Polkräfte zwischen K^+-Glimmer und OH^-- bzw. CO-Farbstoff gut verständlich sein. Auch die orientierte Abscheidung von Mono-Amino-Abkömmlingen könnte durch Assoziation von OH-Glimmer mit NH_2 bzw. $CH_3 \cdot NH$ des Farbstoffes als Bestreben zur Bildung einer zweidimensionalen Ammoniumsalzschicht (H-Brücken dürften unwahrscheinlich sein; vgl. dazu 1 und 2) ebenfalls zwanglos erklärt werden, während überschüssige Aminogruppen möglicherweise, gemäß den Er-

gebnissen Royers[12]) über orientierte Abscheidungsversuche von anorganischen, ionogenen Partnern aufeinander, durch die freien K-Ionen des Trägers abgestoßen werden (energetische Hemmung). Weitere Versuche hierzu laufen[3]).



Abb. 13. Purpurin auf (001)-Glimmer. Vergr. 160fach.

Die Orientierung der Alizarinkristallite ist wiederum optisch vorgenommen worden, wobei es in diesem Falle möglich war, außer der Nadelrichtung auch die Verwachsungsebene des Alizarins mit Glimmer zum wenigsten wahrscheinlich zu machen (der Nachweis ließ sich wiederum auf konoskopischem Wege erbringen, weil die starke Doppelbrechung des Farbstoffs sich gegenüber der schwachen der sehr dünn gewählten Trägerfläche ganz gut durchsetzte). Hiernach wird Alizarin, wie Abb. 14a und Photo Abb. 12 zeigen, in drei Stellungen orientiert, von denen die Stellungen I und II gegenüber III im all-

Abb. 14b. Farbstoff-Kristallit.

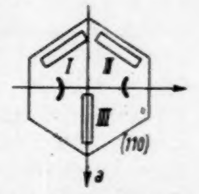


Abb. 14a. (001)-Glimmer mit Kristallitlagen I, II, III.

[12]) L. Royer, Bull. Soc. franç. Minéral. 51 (1928) 7. C. R. Acad. Sci. Paris 194 (1932) 620; 196 (1933) 552 und 709.

gemeinen stark vorherrschten (vgl. Photo Abb. 13). Die Orientierung der Farbstoffnädelchen geht aus Abb. 14a zusammen mit Abb. 14b hervor. Und zwar verlaufen die Nadelachsen der Farbstoffkristallite I. und II. Stellung genau parallel den zwei gleichwertigen Kanten [110] und $[1\bar{1}0]$ und die Kristallite III. Stellung parallel der *a*-Achse des Glimmers. Die Orientierung der drei Stellungen entspricht also den Strahlen der Schlagfigur mit Stellung III parallel zum Leitstrahl und senkrecht zur Achsenebene des gewählten Muskovit-Glimmers (Glimmer erster Art). Mit diesen Angaben sind zugleich die einander zugeordneten, also „affinen", Netzebenen und Gitter-

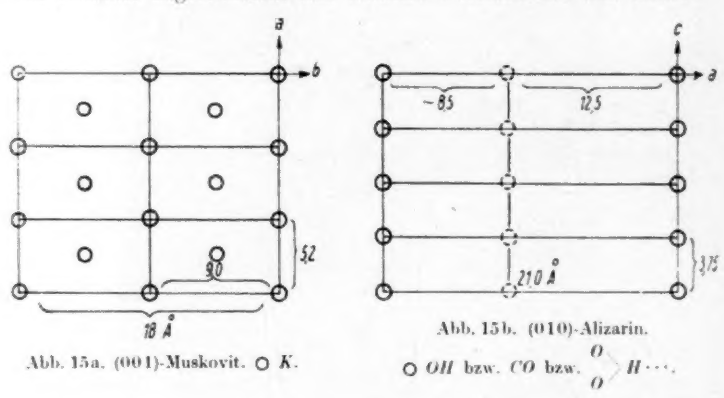


Abb. 15a. (001)-Muskovit. ○ *K*.

Abb. 15b. (010)-Alizarin. ○ *OH* bzw. *CO* bzw. *O* > *H* ··· *O*.

geraden gegeben, so daß auch die Metrik dieser Verwachsung übersehbar wird (Abb. 15a und 15b). Die Verwachsung z. B. für III ist hiernach wie folgt definiert:

a-Glimmer parallel *c*-Alizarin; *b*-Glimmer parallel *a*-Alizarin.

Und zwar entsprechen drei Identitätsperioden auf *a*-Glimmer (3 · 5·2 = 15·6 Å) vier Identitätsperioden auf *c*-Alizarin (4 · 3·75 = 15·0 Å) und zwei Identitätsperioden auf *b*-Glimmer (2 · 9 = 18 Å) einer Identitätsperiode auf *a*-Alizarin (21·0 Å). Hierbei sind in den Gitterpunkten des Glimmernetzes *K*-Ionen und in den Gitterpunkten des Alizarins *OH*- und *CO*-Dipole vorzustellen.

Die vorstehend nachgewiesenen metrischen Beziehungen des zweidimensional isomorphen Systems Glimmer—Alizarin sind also durchaus befriedigend, wobei die bessere metrische Übereinstimmung mancher anderer zweidimensional isomorpher Systeme offenbar durch

die hier besonders günstige, sterisch und energetisch ungehemmte Position der verknüpfenden Zentren und durch ihre Stärke reichlich aufgewogen wird. (Eine bessere metrische Übereinstimmung als tatsächlich nachgewiesen würde sich übrigens ergeben, wenn man annähme, daß ein Glimmer II. Art vorläge, d. h. wenn a-Glimmer parallel a-Alizarin und demgemäß b-Glimmer parallel c-Alizarin orientiert wäre. Eine solche Orientierung liegt, wie mehrfache Prüfungen der optischen Orientierung und der Schlagfigur ergeben haben, aber nicht vor.)

Wie Photo Abb. 13 zeigt, ließ sich auch Purpurin (1, 2, 4-Trioxy-A.) sehr schön orientiert auf (001)-Glimmer zur Abscheidung bringen, wobei fast ausschließlich die Stellungen I und II (siehe Alizarin) vom Farbstoff gewählt werden. Die optische Untersuchung dieser Verwachsung ergab, daß auch hier die Langachsen (= c-Achse) der Kristallite parallel den drei Strahlen der Schlagfigur orientiert waren. Nimmt man an, daß die abgeschiedenen Purpurinkristallite in derselben Modifikation vorliegen, wie die aus alkoholischer Lösung erhaltene und röntgenographisch zum Teil untersuchte Kristallart[1]), und nimmt man weiter gemäß Mischtest[1]) an, daß die zwei a-Perioden von Alizarin und Purpurin einander bei der isomorphen Aufwachsung entsprechen, so ergäbe sich für diese Verwachsung die folgende Orientierung:

a-Glimmer parallel c-Purpurin; b-Glimmer parallel a-Purpurin und, da c-Purpurin = 6·73 Å und a-Purpurin = 20·3 Å, die metrischen Beziehungen: 3 × a-Glimmer = 15·6 Å entsprechend 2 × c-Purpurin = 13·76 Å und 2 × b-Glimmer = 18 Å entsprechend a-Purpurin = 20·3 Å.

Auch in diesem Falle bestehen also durchaus hinreichende metrische Analogien, wenngleich in anderer Weise als bei Alizarin. Die 2-dimensional-isomorphen Systeme Glimmer—Alizarin und Glimmer—Purpurin werfen also ganz analoge Fragen und Probleme auf, wie bei den pseudodreidimensional-isomorphen Mischsystemen Mekonsäure—Alizarin und Mekonsäure—Purpurin bereits gefunden und kurz behandelt worden sind[1]). Weitere Versuche hierzu sind im Gange.

III. Variation der Gastkomponente.

Im vorangegangenen Kapitel wurden orientierte Abscheidungen einer Anzahl chemisch recht verschiedenartiger Trägersubstanzen mit zahlreichen Farbstoffen aus der Gruppe der Anthrachinonabkömmlinge vornehmlich unter dem Gesichtswinkel einer systematischen Variation des Trägerkristalls bzw. der Trägernetzebene

behandelt. Nunmehr sei der Einfluß der Fremdkomponente auf die Bildung dieser gesetzmäßigen Abscheidungen betrachtet.

Wie bereits angegeben, beschränkt sich die Fähigkeit zu orientierter Aufwachsung auf den genannten verschiedenartigen Trägerflächen nicht auf Alizarin, sondern sie kommt auch zahlreichen anderen Anthracen-, insbesondere Anthrachinonabkömmlingen zu, wobei keineswegs alle auf einem Träger orientiert aufwachsenden Fremdkomponenten auch auf allen anderen genannten Trägern aufwuchsen. Wie sind diese Verwachsungen zu verstehen? Haben all diese Farbstoffe (benutzt wurden bisher etwa 20 Anthracenabkömmlinge, ihre Zahl läßt sich naturgemäß erheblich vermehren) etwa dieselbe Kristallstruktur wie Alizarin bzw. ist die Aufwachsung so unspezifisch, daß eine weitgehende Variation des chemischen Moleküls ertragen wird, ohne daß die Fähigkeit zur Aufwachsung erlischt? Zur vollen Beantwortung dieser Fragen wäre naturgemäß die spezialisierte Behandlung einer größeren Anzahl dieser orientierten Verwachsungen, nach dem Beispiel der Alizarinverwachsungen, notwendig, die wiederum die hinreichende Kenntnis der Kristallographie und Kristallstruktur der fraglichen Farbstoffe voraussetzt. Außer Alizarin, Anthrachinon und sehr unvollständig Purpurin ist bisher aber keine einzige dieser vielen Fremdkomponenten untersucht worden. Und dieser Mangel wird sich wegen der Schwierigkeiten bei der Züchtung brauchbarer Kristalle und dem erheblichen Zeitaufwand, den eine vollständige kristallographisch-röntgenographische Untersuchung auch nur einer Fremdkomponente erfordert, auch nicht so schnell beseitigen lassen. Um so wichtiger ist es daher, daß es möglich ist, mit Hilfe einiger morphologisch-optischer Eigenschaften, zusammen mit dem als gesichert anzunehmenden ebenen Bau des Grundmoleküls all dieser Farbstoffe, des Anthrachinongrundgerüstes, dennoch die gestellte Frage in großen Zügen zu beantworten:

Alle orientiert abgeschiedenen Fremdkomponenten besaßen ausgesprochen nadeligen Wachstumshabitus, löschten streng gerade zur Nadelachse aus und enthielten stets den kleinsten Brechungswert n_α und, soweit sie gefärbt waren, auch den kleinsten Absorptionswert $\mathfrak{a}$ in der Längszone (stark negative Längszone der Lichtbrechung und der Absorption). Hieraus läßt sich schließen, daß das ebene oder nahe ebene einzelne Farbstoffmolekül bei all diesen Substanzen senkrecht oder etwa senkrecht zur Nadelachse orientiert ist und daß sie alle somit mancherlei Gittergemeinsamkeiten untereinander und

mit Alizarin, Anthrachinon und Purpurin aufweisen müssen (die Unterschiede dürften im wesentlichen in der durch Art, Zahl und Ort der aktiven Gruppen bedingten seitlichen Verkoppelung der Einzelmoleküle zu ebenen Molekülnetzen und in dem Abstand dieser Netze voneinander — das ist die morphologische Nadelachse — zu suchen sein). Alle diese Substanzen bilden mithin eine partiell-morphotrope Reihe im Sinne GROTHS. Hierbei ist wegen der allgemeinen Polymorphiefreudigkeit derartiger Dipolsubstanzen natürlich nicht gesagt, daß die im orientierten Verwachsungsverband vorhandene, eventuell erzwungene Modifikation immer auch die im freien Zustand stabile sein muß. Bei eventuellen Widersprüchen ist also prinzipiell zunächst das Polymorphensystem [11]) aufzuklären. In Bestätigung des Vorstehenden ließen sich ungeeignete Partner vielfach bereits am abweichenden Wachstumshabitus bzw. an abweichender optischer Orientierung erkennen.

Damit dürfte eine gewisse Gleichartigkeit der Metrik aller orientiert abscheidbaren Anthrachinonabkömmlinge gewährleistet sein, so daß die chemische Variation des Farbstoffs hier im wesentlichen darauf hinausläuft, daß einzelne, von aktiven Gruppen besetzte Gitterpunkte bei im übrigen hinreichend analog verbleibender Metrik ausgetauscht werden. Worin diese metrischen Analogien im einzelnen Fall bestehen, also ob echte isomorphe Beziehungen vorliegen, wie vermutlich für *OH*-, *Cl*-, *Br*- und CH_3-Abkömmlinge gleicher Stellung, oder ob nur „partielle Isomorphie" besteht, muß weiteren Strukturbestimmungen überlassen bleiben (vgl. auch die Behandlung derselben Probleme bei den partiell-isomorphen Mischsystemen zwischen Mekonsäure und etwa 40 verschiedenen Anthrachinonabkömmlingen [1])).

IV. Metrische Beziehungen und Natur der verknüpfenden Kräfte orientiert verwachsender Partner.

Mit der in vorstehendem Kapitel wahrscheinlich gemachten metrischen Vergleichbarkeit aller orientiert aufwachsenden Anthrachinonabkömmlinge ist nunmehr auch eine Basis für eine Diskussion der verknüpfenden Kräfte gegeben, ohne daß dabei die jeweils zugehörigen metrischen Faktoren im einzelnen berücksichtigt werden müssen.

1. *NaCl* vermochte *Cl*-Anthrachinon, Methoxy-A., Amino-A., Oxy-A., Dioxy-, Diamino-, Polyoxy- und Poly-Amino-Abkömmlinge sowie Anthrachinon, Anthranol und Anthrarobin, bei stets gleicher Orientierung der Farbstoffkristallite, gerichtet abzuscheiden. Ohne

Erfolg blieben bisher Abscheidungsversuche mit Anthrachinonabkömmlingen, die eine *COOH*- bzw. eine NO_2-Gruppe enthielten, und solche mit dem Stammkohlenwasserstoff Anthracen.

Oxy- wie Amino-Anthrachinone ließen sich gleichfalls recht gut auf *KCl*, *KBr* und *KJ* sowie, mit anderer Orientierung, auf NH_4Cl gerichtet zur Abscheidung bringen, ohne daß Unterschiede als Folge des Aufladungssinnes der polaren Gruppe oder Gruppen bemerkbar waren. Über CaF_2 liegen in dieser Hinsicht noch nicht genügend Unterlagen vor.

Aus all dem läßt sich schließen, daß *H*-Brücken selbst in jenen Fällen, in denen sie formal möglich wären, als bindende Kräfte unwahrscheinlich sind, daß als verknüpfende Kräfte vielmehr Pol-Dipolkräfte[8]) zwischen den Ionen des Trägers und den Dipolen der Fremdkomponente wirken, und zwar dürften die *OH*-Dipole mit den Alkali-Ionen, die NH_2-Dipole mit den Halogen-Ionen in Wechselwirkung treten (bei der Annahme einer *Na* . . . NH_2-Verknüpfung müßte diese viel schwächer sein als die entsprechende *Na* . . . *OH*-Verknüpfung; das ist aber keineswegs der Fall).

Die negativen Abscheidungsversuche mit *COOH*- und NO_2-haltigen Abkömmlingen dürften ziemlich sicher auf die zu starke Ausweitung der voluminösen *COOH*- bzw. NO_2-Gruppe zurückzuführen sein, die eine Aufeinanderstapelung der Moleküle in Richtung der Nadelachse im bisherigen Sinne und damit die Bildung des affinen strukturellen Habitus nicht mehr zwanglos zuläßt.

2. Auch $NaNO_3$ und $CaCO_3$ vermochten *OH*- und NH_2-haltige Anthrachinonabkömmlinge gleicherweise orientiert abzuscheiden, z. B. 1, 4-Dioxy-A., 1, 4-Diamino-A., 1, 8-Dioxy-A., 1, 8-Diamino-A., Alizarin, Purpurin u. a. Interessanterweise ließ sich auch mit $NaNO_3$ Anthrachinon, 1-*Cl*-A. und Methoxy-A. gesetzmäßig zur Verwachsung bringen (Langachse der Kristallite parallel zur kurzen Diagonale der Rhombusfläche, also die überwiegend festgestellte Orientierung).

Hieraus folgt, daß die bei diesem Träger an sich naheliegende Möglichkeit einer *H*-Brücken-Bindung auch hier ausscheidet, und zwar wahrscheinlich nicht nur für Anthrachinon, Methoxy-A. und den Chlorabkömmling allein, sondern aus Gründen der Einheitlichkeit des Verwachsungsmechanismus vermutlich für die übrigen genannten Abkömmlinge ebenfalls. Damit verbleiben also auch in diesem Falle Pol-Dipolkräfte als wahrscheinlichste Verknüpfungskräfte, wobei *Na* wiederum mit den sauren und das Komplexion NO_3 mit den basischen Dipolgruppen bzw. -zentren in Wechselwirkung treten dürfte.

3. Abweichend vom bisherigen Befund, der keine prinzipiellen Unterschiede im Aufwachsungsverhalten von Oxy- und Amino-Abkömmlingen kannte, verhielt sich Glimmer (Muskovit) als Trägerkristall. Er orientierte Anthranol und zahlreiche Oxy-Anthrachinone, desgleichen Mono-Amino-Anthrachinon beider Stellungen und Mono-Methoxy-Anthrachinon. Alle Versuche, Anthrachinonabkömmlinge mit mehr als einer Amino-Gruppe oder Methylamino-Gruppe zu orientieren, schlugen bisher jedoch fehl, während sie im Gegensatz hierzu bei Chlorit als Träger positiv ausfielen[13]). Ein ähnliches Verhalten wurde auch, wie unter II g ausgeführt, erwartet, da Glimmer zwar freie positive *K*-Ionen, aber keine freien negativen Ionen in der Trägerfläche mehr enthält, sondern statt letzterer *OH*-Dipole und halb unpolar an *Si* gebundene *O*-Bausteine. Die Erklärung des angegebenen Verhaltens ergibt sich damit als Pol-Dipolbildung für Oxy-Abkömmlinge und Dipol-Dipolverknüpfung mit Salzbildungstendenz (Ammonium-Bildungstendenz) für mono-Amino- bzw. mono-Methylamino-Abkömmlinge. Erst in zweiter Linie dürfte für Oxy-Abkömmlinge auch eine Verknüpfung durch Dipolassoziation zwischen *OH*-Glimmer und *OH*-Fremdstoff[8]) in Frage kommen. Die Nichtorientierbarkeit von Polyamino-Abkömmlingen würde sich dann infolge der abstoßenden Wirkung der freien *K*-Ionen auf die zweite bzw. dritte Aminogruppe gut verstehen lassen, und diese Erklärung fände eine Stütze in dem andersartigen Verhalten von Chlorit, das zwar eine der Glimmerfläche ganz analog besetzte Netzebene aufweist, aber keine freien *K*-Ionen mehr enthält.

Im Hinblick auf die Möglichkeit einer *H*-Brücken-Bindung zwischen dem Sauerstoff des *Si*-*Al*-*O*-Anionenkomplexes des Glimmers und *OH* bzw. NH_2 der Anthracenabkömmlinge wurde auch in diesem Falle die Verwachsungsprobe mit 1-Chlor-A., Anthrachinon selber und Methoxy-A. angesetzt. Sie ergab, gemäß den übrigen Fällen, recht gute Orientierung nach drei Stellungen. Damit kann auch für diese Gruppe partiell-isomorpher Systeme die Möglichkeit einer Verknüpfung durch *H*-Brücken ausgeschieden werden (Entsprechendes dürfte damit zugleich für andere Silicate mit *Si*-*Al*-*O*-Anionenkomplexen als Trägern[2]) gelten).

4. Für alle hier behandelten Verwachsungen, und zwar für alle benutzten Trägerflächen, wurde gefunden, daß die der Verwachsungs-

[13]) Hierüber und über weitere orientierte Aufwachsungen auf Feldspat, Hornblende und anderen Trägern wird Herr W. Noll in Kürze berichten.

fläche des Fremdstoffs zugeordnete impfende, also isomorphe Trägernetzebene bzw. die impfenden Gitterlinien des Trägers nur von einer Sorte von Gitterbausteinen besetzt sind. Gemischte Besetzung wurde nicht festgestellt, auch dann nicht, wenn dadurch die metrische Übereinstimmung wesentlich verbessert worden wäre. Andererseits wählte der Fremdstoff beim Vorhandensein zweier verschiedener „affiner" Gitterelemente (Netzebenen bzw. Gittergerade) mit gleichartiger Bausteinbesetzung die metrisch günstigeren Bedingungen aus. Die Ursache für dies auswählende Verhalten des Fremdstoffes ist, wie am Beispiel des Alizarins und des Anthrachinons nachgewiesen, darin zu suchen, daß auch die die Verwachsung besorgende Netzebene des Fremdstoffes — es ist die (010)-Ebene — nur von einerlei Sorte von Bausteinen besetzt ist.

Allgemein ergab sich weiter, daß außer Natur und Stärke der die Verknüpfung bewirkenden aktiven Gruppen auch ihre Richtung und Reichweite eine wesentliche Rolle für das Zustandekommen orientierter Verwachsungen spielen. Das sind also Forderungen, die auch für die Bildung von Molekülverbindungen gestellt werden[14][15][9] und die ebenfalls für die Bildung „partiell-isomorpher" Mischsysteme organischer Substanzen[1]) von entscheidender Wichtigkeit waren. Viele negative Aufwachsungsversuche des Schrifttums dürften sich demgemäß einfach als Effekt sterischer oder energetischer Hemmung erklären[2]), wobei allerdings zu der sterischen bzw. energetischen Hemmung im Sinne des organischen Chemikers noch spezifisch kristallographische Bedingungen hinzukommen, die darin bestehen, daß die aktiven Gruppen nicht nur aus dem chemischen Molekül frei herauswirken können müssen, sondern auch aus der affinen Kristallgitterebene, deren Gitterpunkte sie besetzen, und überdies müssen jene affinen Netzebenen, die unabgeschirmte aktive Gruppen geeigneter Richtung enthalten, wachstumsmäßig (Tracht!) und energetisch stabil genug sein, um als Netzebenenkeim bzw. Gitterlinienkeim[16]) von der Unterlage erzwungen werden zu können. Die Voraussetzungen für die Bildung orientierter Abscheidungen von Kristallen auf Kristallen sind also komplizierter als die Bedingungen für die Bildung einer Molekülverbindung[17]).

[14]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., 1927.
[15]) E. Hertel und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B), ab 1930.
[16]) M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Leipzig 1939.
[17]) Näheres siehe A. Neuhaus, Neues Jb. Mineral. Monatshefte (A) im Druck.

V. Zusammenfassung.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über „partiell-isomorphe Systeme“ wurden außer vielen neuen abnormen Mischsystemen insbesondere auch zahlreiche (bisher 60 bis 80) neue orientierte Verwachsungen (1- bis 2-dimensional-isomorphe Systeme) aufgefunden, von denen eine Anzahl aus der Gruppe der anorganischen Trägerkristalle mit organischen Fremdkomponenten bekanntgemacht werden.

1. Die Kristallstruktur von Alizarin wurde bestimmt: Translationsgruppe $\Gamma o' - C$; Raumgruppe $D_{2h}^{21} - Cmma$; 24 Moleküle je Zelle. Insbesondere wurden Lage und Richtung der aktiven Gruppen und ihre metrische Anordnung im Kristallgitter festgelegt. Damit war eine sichere Grundlage gegeben für die Aufklärung der orientierten Verwachsungen von Alizarin mit folgenden Trägerkristallen: (100)-$NaCl$; (100)-KCl; (100)-KBr; (100)-KJ; (100)-NH_4Cl; $(10\bar{1}1)$-$NaNO_3$; desgleichen -$CaCO_3$; $(11\bar{2}1)$-$NaNO_3$; (111)-CaF_2; (001)-Glimmer und (001)-Chlorit. Das Verwachsungsgesetz konnte in all diesen Fällen nach seinen metrischen und energetischen Bedingungen recht befriedigend aufgeklärt werden.

2. Spezielle Behandlung und Aufklärung erfuhren weitere Verwachsungen mit Anthrachinon und Purpurin, eine allgemeinere Diskussion alle übrigen Verwachsungsfälle. Hierbei wurde ausführlich auf die Bedeutung der Metrik der verwachsenden Partner und auf die Natur und die Rolle der verknüpfenden Zentren und Kräfte eingegangen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau bin ich für apparative und sachliche Hilfsmittel aller Art (Mikroheiztisch, Spezialröntgenkammern, sonstiges Röntgenmaterial u. a.) sehr zu Dank verpflichtet. Weiterhin ist es mir eine angenehme Pflicht, wiederum meinem Kollegen Prof. Dr. CL. SCHÖPF und den Herren Direktoren Dr. O. BAYER, I.G. Farben, Werk Leverkusen, und Dr. KRÄNZLEIN, I.G. Farben, Werk Höchst, für die Überlassung bzw. Beschaffung der zahlreichen benötigten Substanzen bestens zu danken.

Darmstadt, den 30. April 1943.

Zum Aufbau der Faserproteine.

Von

Hans Nowotny und Helmut Zahn.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 43.)

Die verschieden starken seitlichen Bindungen zwischen den Peptidketten in Eiweißkörpern und ähnlich aufgebauten Körpern führen zur Annahme von rostartigen Gebilden, deren gegenseitige Verhängung weniger definiert ist als die Bindung der Ketten innerhalb des Rostes (Laminarstruktur). Außer den früher untersuchten Keratinen sind auch Elastin und Kollagen laminardifform aufgebaut. Beim Kollagen ließ sich die Laminarstruktur bei verschieden deformierten und getrockneten Blößen nachweisen.

Bei den natürlichen Faserproteinen ist man seit langem darüber unterrichtet, daß sie ähnlich wie andere hochpolymere Faserstoffe aus langen Hauptketten aufgebaut sind. Viel weniger war aber bekannt, in welcher Weise diese Hauptketten seitlich verknüpft sind; die Kenntnis darüber würde eine Verfeinerung unserer Vorstellung vom Aufbau von Faserkeratinen und anderen Proteinen erlauben. Aus bereits vorliegenden Daten, z. B. über die anisotrope Quellung von Proteinen, sowie aus von anderen Autoren nicht folgerichtig gedeuteten höheren Orientierungen kamen wir zu dem Schluß, daß eine Kette kein rotationssymmetrisches Kraftfeld besitzt, sondern daß in zwei verschiedenen Richtungen (die beide senkrecht zur Hauptkette liegen) verschieden starke Kräfte (Bindungen) wirken[1]. Das bedeutet, daß wohl in erster Linie der Kettencharakter, in zweiter Linie aber ein flächenartiges Bauelement (Rost) beim Aufbau derartiger Proteine eine Rolle spielt. Im einzelnen hängt die Bildung und Größe eines solchen Rostes sowie seine stabile Funktion von dem Verhältnis der Kräfte ab, die in den drei verschiedenen Richtungen des Raumes wirken. Die Hauptvalenzkräfte in der Kette liegen um mindestens eine Größenordnung über den senkrecht dazu wirkenden Nebenvalenz-

---

[1]) H. Nowotny und H. Zahn, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942) 265.

kräften. Im besonderen Fall der Eiweiße würde vermöge der zuerst von L. PAULING[2]) angenommenen[3]) Wasserstoffbrücke $NH\cdots O=C$ eine Bindungsenergie von mindestens 5 bis 7 kcal bestehen[4]). Über die in der dazu senkrechten Richtung wirksamen Bindung läßt sich keine Angabe machen; sie kann aber nur kleiner sein, wenn auch noch immer von ASTBURY[5]) an der starken Seitenkettenbindung (zum Teil durch homöopolare und heteropolare Kräfte) festgehalten wird. Derartige Bindungen würden weiter nichts bedeuten als eine Kettenverzweigung, wie wir es bereits in einer unserer ersten Arbeiten feststellten[6]), die in der neuen Deutung als Brücke zwischen den gleichmäßiger paketierten Teilen anzusehen sind (z. B. $-S-S-$-Bindungen als Vulkanisatoren). Die Art der Bauelemente, seien sie eindimensionaler oder zweidimensionaler Art, drücken sich im allgemeinen bereits im Habitus des Wachstums wie auch bei der Deformation aus, weshalb man Fasertexturen und höhere Orientierungen nicht allein zur Vervollständigung struktureller Daten suchte bzw. herstellte, sondern auch zur Aussage über den Bindungsmechanismus heranzog, ohne Kenntnis der genauen Atomlagen. Diese Hypothese, auf Grund

---

[2]) L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **22** (1936) 439. [3]) Vgl. auch R. BRILL, Naturwiss. **29** (1941) 220, 337.

[4]) Vgl. G. BRIEGLEB, Z. Elektrochem. und Angew. Ch., Diskussionstagung Frankfurt a. M., 26./27. März 1943. Dabei ist hier im wesentlichen nur der eine Summand, die Dipolenergie, berücksichtigt. Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß bereits SHEPPARD, Nature **107** (1921) 73, auf die Bindung der Ketten durch $NH\cdots O=C$ aufmerksam gemacht hat.

[5]) W. T. ASTBURY und F. O. BELL, Nature **147** (1941) 696, und W. T. ASTBURY, J. chem. Soc. London **1942**, 337. Das hier vorgeschlagene neue, nunmehr dritte Modell für das α-Keratin erlaubt zwar jetzt die Unterbringung der Seitenketten, widerspricht aber einigen wichtigen Tatsachen. Hierauf wollen wir a. a. O. eingehen. In diesen Arbeiten, insbesondere der letztgenannten, betont ASTBURY den gemeinsamen Bauplan der Fasermoleküle der Keratin—Myosin-Gruppe trotz der beträchtlichen Abweichungen in der chemischen Konstitution. Wenn man bedenkt, daß z. B. der Cystingehalt im Myosin um eine Größenordnung niedriger liegt als im Haarkeratin, so stimmt die Feststellung von ASTBURY mit unserer Auffassung überein, wonach die α-Keratinstruktur weitgehend unabhängig vom Cystingehalt ist. O. KRATKY fand kürzlich (Naturw. **31** (1943) H. 7/8) beim Myosin äquatoriale Kleinwinkelinterferenzen bei 33, 42 und 66 Å, während R. B. COREY und R. W. G. WYCKOFF im Stachelschweinkeratin im Äquator 26·4, 42, 74 und 112 Å finden. Ob und inwieweit für diese Unterschiede das Cystin verantwortlich zu machen ist (Cystin ist nach unserer Auffassung großenteils zwischenmicellar gebunden), bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. [6]) E. ELÖD, H. NOWOTNY und H. ZAHN, Kolloid-Z. **93** (1940) 50.

zweier verschiedener seitlicher Bindungen von Hauptketten Beziehungen zu natürlichen oder künstlichen höheren Orientierungen zu finden, hat sich als sehr allgemein und fruchtbar erwiesen[7]).

Laminare Strukturen in der Schafwolle.

Wir konnten zeigen, daß in den Keratinen die zu laminaren Rosten vernetzten Peptidketten in natürlich vorkommenden Blättchen, wie z. B. Stachelschweinkiel und beim Fingernagel, bevorzugt in paralleler Lage zur Begrenzungsfläche liegen[1]). Diese natürliche höhere Orientierung ließ sich durch Röntgenaufnahmen senkrecht und parallel zu den Begrenzungsflächen geeigneter Keratine nachweisen. Wegen der kleinen Abmessungen konnten wir an Schafwolle selbst die Laminarstruktur bisher nicht zeigen. Jedoch glaubten wir, daß die flachen Keratinmicellen auch in den charakteristischen dünnen Schuppenzellen bevorzugt parallel zur Schuppenfläche gelagert und ebenso in den besonders flachen, peripheren Spindelzellen des Faserstammes angeordnet sind. An sehr schonend, enzymatisch isolierten Spindel- und Schuppenzellen[8]) fanden wir neuerdings die Annahme einer solchen Laminarstruktur bestätigt. Beim Abnutschen einer Suspension der Zellen in Wasser entsteht eine Schicht, in welcher die flachen Spindelzellen zwar regellos hinsichtlich ihrer Längsachse, jedoch bevorzugt mit ihrer flachen Seite parallel zur Filterfläche abgelagert sind. Hieraus präparierte Stäbchen von quadratischem Querschnitt zeigen in beiden aufeinander senkrechten Richtungen röntgenographiert den Rostabstand (Seitenkettenabstand) bei paralleler Durchstrahlung stärker ausgeprägt als senkrecht hierzu[9]). Durch diesen Befund ist die laminare Lagerung der Peptidroste in den Spindelzellen und damit in der Wolle zweifelsfrei nachgewiesen.

Um einer irrigen Deutung vorzubeugen, daß die Peptidlamellen so stark ausgedehnte Schichten sind etwa wie im Graphit oder im Glimmer, sei ausdrücklich bemerkt, daß wir es bei den Faserkeratinen mit einem Gebilde zu tun haben, dessen eine Seite des Rostes, und zwar die in der Kettenrichtung liegende, stets länger ist

[7]) Im übrigen hatte darauf auch K. H. Meyer und A. J. A. van der Wyk aufmerksam gemacht (Z. Elektrochem. 47 (1941) 353). Eine zweite Frage ist, wie groß und welcher Form etwa die jeweils paketierten Netze sind und in welcher Weise sie bevorzugt zu den äußeren Begrenzungen liegen. [8]) Die übermikroskopische Untersuchung dieses Zellpräparates beschrieb H. Zahn (Melliand Textilber. 24 (1943) 157), während die vorwiegend chemische Untersuchung einer Arbeit von E. Elöd und H. Zahn (Melliand Textilber. 24 (1942) 245) zugrunde liegt. [9]) Es handelt sich um nicht abgebautes α-Keratin.

als in der sogenannten backbone-Richtung. Es ist ein Mittelding zwischen einer Hauptvalenzkette und einem Hauptvalenznetz. Auch aus diesem Grunde sind die höheren Orientierungen bei den Wachstumsstrukturen nicht so ausgeprägt zu finden, daß die Streuung einer bestimmten Netzebene, z. B. Rostebene, in irgendeiner Stellung bis auf Null absinkt, wie es z. B. bei tierischen Cellulosen (Tunicin[10]) der Fall ist. Bei Annahme schachtelförmiger Micellen ist die Orientierung um so besser, je anisotroper die Schachteln sind, wie Abb. 1 zeigt, d. h. je ausgedehnter



Abb. 1. Schematische Darstellung der Orientierung der Micellen in Abhängigkeit von der Form. Die schachtelförmigen Micellen ergeben bei gleich dichter Packung eine um so größere Orientierung, je anisotroper die Schachteln sind. *a* und *c* weitgehend dicht gepackt; *b* locker gepackt — unwahrscheinlicherer Zustand.

die Lamelle ist. Man sieht sofort, daß zur Erreichung einer möglichst dicken Packung gleichzeitig eine bestimmte Häufigkeitskurve für die Lage einer Netzebene folgt. Durch mechanische Verformung können derartige Roste natürlich noch ausgedehnter werden, da sie sich seitlich zusammenschließen. Kürzlich berichtete R. Brill[11]) über dasselbe Bauprinzip lamellarer Micellen bei künstlich erzeugten Superpolyamidfasern, wobei er auf den besonderen Deformationsmechanismus, wie er durch das Vorhandensein ausgedehnter Roste (*CO—NH*-Bindungen) gegeben ist, aufmerksam machte.

Die Laminarstruktur beim Kollagen und Elastin.

Wie bereits erwähnt, führte uns die Tatsache einer engeren und stärkeren Bindung der Peptidketten untereinander zur Annahme von laminaren Rosten. Da nun diese Anisotropie eine allgemeine, auf der Bindung zwischen *CO—NH*-Gruppen beruhende Eigenschaft sein dürfte, war es wahrscheinlich, daß die Laminarstruktur nicht auf Keratin beschränkt blieb. In der zitierten Arbeit[1]) fanden wir beim gedehnten elastischen Nackenband des Rindes eine höhere Orientierung der Micellen, und zwar noch stärker ausgeprägt als bei den untersuchten Keratinpräparaten. Bei diesem handelt es sich jedoch nicht

---

[10]) H. Mark und G. v. Susich, Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 431.
[11]) R. Brill, Z. physik. Chem. (B) 53 (1943) 61.

um Kollagen, wie uns Herr Prof. KÜNTZEL[12]) freundlicherweise mitteilte, sondern um das verwandte Elastin[13]). Um die Feinstruktur des Kollagens ausführlich zu prüfen, benutzten wir als Ausgangsmaterial eine von Epidermis und Haaren befreite Kalbshaut (Blöße). Die Epithelschicht, welche histologisch aus Keratin besteht, sowie Bestandteile der Papillarschicht u. a. werden im Verlauf der technisch üblichen Behandlungsverfahren (im wesentlichen Äschern und Beizen) herausgelöst und entfernt. Die Haut stellt hiernach ein ziemlich einheitliches Geflecht von Kollagenfasern dar[14]). Die Gewebebildung des Hautkollagens ist nach A. KÜNTZEL durch eine Verwachsung der Fibrillen zu Fasern und umgekehrt durch Zerfall der Fasern in Fibrillen gekennzeichnet. Bei der Lederhaut unterscheiden die Histologen die innere Reticularschicht und die äußere Papillarschicht. Ein Hinweis auf höhere Orientierung ist nicht zweifelsfrei festzustellen, man findet lediglich, daß die kollagenen Faserbündel keinen regellosen Filz bilden[15]), sondern in der Reticularschicht teilweise parallel zur Oberfläche verlaufen und gröbere Netze bilden[16]).

Die Nachweisbarkeit der Laminarstruktur der Peptidketten hängt davon ab, ob als eine Folge den flachen Micellen auch flache Fasern als Ordnung in kleinen Bereichen entsprechen und weiter, ob diese

---

[12]) A. KÜNTZEL, Brief vom 29. 10. 1942.

[13]) Ebenso kann die verhornte Haut, bei der wir ebenfalls eine sehr deutliche Orientierung (Laminarstruktur) nachwiesen, nicht zu Kollagen gerechnet werden, sondern ist histologisch wie röntgenographisch Keratin, ein Hinweis, für den wir ebenfalls Herrn Prof. KÜNTZEL bestens danken. Zu demselben Ergebnis waren übrigens auch A. GIROUD und G. CHAMPETIER (Bull. Soc. Chim. biol. 18 (1936) 656) sowie J. C. DERCKSEN und G. C. HERINGA, Polska Gazetta Lekarska 15 (1936) 592, gekommen. Diese und auch die Arbeit von J. C. DERCKSEN, G. C. HERINGA und A. WEIDINGER (Acta neerlandica Morphologiae 1 (1938) 31) haben wir leider übersehen. Die letztgenannten Autoren haben ferner gefunden, daß die Micellen des Fingernagels quer zur Fingerrichtung orientiert sind. Darüber hinaus zeigten wir (loc. cit. 6), daß die Micellen des Fingernagels wie die anderer Keratine bevorzugt parallel zur Begrenzungsfläche angeordnet sind. Auch die in der zuletzt zitierten Arbeit veröffentlichten Röntgenogramme lassen Anzeichen der Laminarstruktur erkennen, obwohl die Schlußfolgerungen nicht ganz sicher sind, weil über die Präparatgrößen keine Angaben gemacht wurden. Wir haben, um jeden Einfluß ungleicher Adsorption auszuschalten, stets Präparate mit quadratischem Querschnitt von einer Kantenlänge von etwa 0·5 bis 0·8 mm aufgenommen.

[14]) A. KÜNTZEL, Die Histologie der tierischen Haut. Dresden und Leipzig 1925, S. 65 bis 68. [15]) RAUBER-KOPSCH, Lehrbuch und Atlas der Anatomie. 15. Aufl. Leipzig 1940. [16]) PH. STÖHR und W. v. MÖLLENDORF, Lehrbuch der Histologie und der mikroskopischen Anatomie des Menschen. 24. Aufl. Jena 1940.

flachen Fasern sich in eine bevorzugte Richtung zur Hautfläche einstellen. Weniger im gequollenen Zustand als bei trockener Blöße ist eine höhere Orientierung dieser Art wahrscheinlich. Die röntgenographischen Untersuchungen von unter verschiedenen Bedingungen getrockneten Blößen bestätigen diese Vermutung vollauf, wobei vorweggenommen wird, daß hier eine höhere Orientierung durch mechanische Deformation deutlich nachweisbar wird.

Die nicht rotationssymmetrische Bindung in der Ebene senkrecht zur Kette scheint beim Kollagen von vornherein durch zwei Tatsachen ausgedrückt zu sein: Erstens durch die sehr starke anisotrope, intramicellare Quellung, bei der der Abstand für die Seitenketteninterferenz von 10 bis 17 Å zunimmt, während sich die übrigen Reflexe hierbei nur wenig ändern[17]), und zweitens dürfte das gleichzeitige Auftreten von relativ scharfen und von sehr verwaschenen Interferenzen einen Hinweis dafür geben, daß die Struktur aus laminardifformen Schichten aufgebaut ist[18]). Bisher hielt man an der von O. GERNGROSS, W. ABITZ und K. HERRMANN[19]) gegebenen Deutung fest, wonach die völlig freien, nicht paketierten Teile den amorphen Ring ergeben, die paketierten Teile hingegen die scharfen Interferenzen. Nun sollte man annehmen müssen, daß die Interferenzen der amorphen Fransen sich systematisch aus denen der paketierten Teile entwickeln. Das Diagramm sieht so aus, als ob in diesem Falle (Superposition zweier Diagramme) die Fransen ganz anders aufgebaut sein müßten als die paketierten Teile. Es zeigt sich aber ohne weiteres beim Dehnen, daß das Diagramm durchaus einer einheitlichen Substanz zukommt. In diesem Zusammenhang sei auch die Arbeit von K. HESS und C. TROGUS[20]) erwähnt, die an Gelatinefolie[21]) parallel zur Fläche ein Faserdiagramm erhalten, wobei die „Flüssigkeitsringe" ebenfalls im Äquator verstärkt liegen, so daß durch das Dehnen keinerlei höhere Paketierung, sondern nur eine Umorientierung erfolgt. Der Flüssigkeitsring enthält daneben

[17]) A. KÜNTZEL und F. PRAKKE, Biochem. Z. 267 (1933) 243 sowie O. GERNGROSS und E. GOEBEL, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation. Dresden und Leipzig 1933. Vgl auch loc. cit. 19. [18]) H. ARNFELT, Ark. Matemat. Astron. Fysik, Abt. B 23 (1932) Nr. 2. [19]) O. GERNGROSS, W. ABITZ und K. HERRMANN, Z. physik. Chem. (B) 10 (1930) 371; Naturwiss. 18 (1930) 754. [20]) K. HESS und C. TROGUS, Biochem. Z. 262 (1933) 131. [21]) Gelatine und Kollagen sind in erster Näherung nach R. O. HERZOG und W. JANCKE (Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 228) gleich aufgebaut. Gegenüber Gelatine tritt nach CLARK und SCHAAD (Radiology 27 (1936) 339) beim Kollagen ein Meridianreflex bei 440 Å auf.

noch einen Äquatorreflex mit $d = 5{,}45$ Å, der einer höheren Ordnung des Seitenkettenreflexes zukommt. Hinsichtlich der höheren Orientierung haben wir hier bei den allseitig gestreckten Blößen dieselben Verhältnisse. Die Reflexe entsprechend 23,0, 11,3 Å usw. würden dann wieder den Abstand der Roste bedeuten, die breiten Interferenzen müßten dem Kettenabstand im Rost zukommen bzw. Netzebenen, die mit der Rostebene einen größeren Winkel bilden. Die scharfe Meridianinterferenz gibt eine Periodizität in der Kettenrichtung wieder. Da die Roste parallel zueinander am schlechtesten ausgerichtet sind, sind sie am leichtesten beweglich zueinander; es resultiert für Ebenen senkrecht zur Rostrichtung oder für Ebenen, die unter einem anderen Winkel liegen, ein diffuserer Reflex.

Bezüglich der zu erwartenden Orientierungen gelten dieselben Überlegungen, welche W. A. SISSON[22]) für Hydratcellulose angestellt hat. Ausgehend von einem gequollenen, isotropen Kubus Hydratcellulose hängt der Orientierungstyp von der Deformationsrichtung derart ab, daß sich bei Dehnung die Achse der Einheitszellen in der Faserrichtung parallel zu der Dehnungsrichtung einstellt, während sich bei Schrumpfung eine bestimmte, parallel zur Kette gelagerte Ebene[23]) senkrecht zu der Schrumpfungsebene orientiert. Schrumpfung nach allen drei Richtungen ergibt keine Orientierung. Einachsige Orientierung entsteht durch Schrumpfung in zwei Richtungen oder Dehnung in einer und Schrumpfung in den beiden anderen, uniplanare Orientierung bei Schrumpfung in einer oder Dehnung in zwei Richtungen und Schrumpfung in der dritten. In unserem Falle ist das Ausgangsmaterial allerdings nicht isotrop. Die Kollagenfasern liegen vielmehr zwar gewunden, jedoch bevorzugt in der Hautfläche, was aus den histologischen Befunden wie auch aus der Quellungsanisotropie der Blöße hervorgeht (vgl. HESS und TROGUS). Diese haben wir beim Trocknen einer Blöße auf einer Quecksilberoberfläche gemessen. Sie schrumpft in der einen Richtung (Dicke) 66% und in den Seiten 21 und 22%. Demnach ist der Quotient rund 3. Durch Einspannen der Ränder erreicht man eine andersartige Deformation. Hier ist die getrocknete Blöße bezogen auf das ohne Spannung getrocknete Präparat

---

[22]) W. A. SISSON, J. physik. Chem. **44** (1940) 513. [23]) Sie entspricht der Rostebene, in der die Ketten fester zueinander liegen, und gibt die Ursache für das Auftreten höherer Orientierungen (Lamellarstruktur). Ob die Ebenen durch die Glucoseringe tatsächlich zur Begrenzung unter etwa 45° verdreht sind, anstatt mehr parallel zu liegen, soll dahingestellt bleiben.

in zwei Richtungen gedehnt und in einer Richtung geschrumpft. Demselben Typ gehört ein weiteres Präparat an, das wir durch Dehnen der gequollenen Blöße in zwei Richtungen erhielten, wobei in der Dicke als der dritten Richtung wiederum eine starke Schrumpfung stattfindet. Bei diesen drei Präparaten ist uniplanare Orientierung der Kollagenmicellen in steigendem Ausmaß zu erwarten. Weiter haben wir Blöße einseitig gedehnt, wobei wiederum in der Dicke Schrumpfung erfolgt, womit die Bedingung für einachsige Orientierung erfüllt ist.

Bei den beschriebenen Präparaten wurde die Trocknung durch Liegenlassen an der Luft erreicht, wobei die Blöße bekanntermaßen hornartig auftrocknet und ein pergamentartiges, durchscheinendes Aussehen annimmt; lederartiges Auftrocknen erreicht man durch mehrfaches Einlegen in Aceton, wobei ein undurchsichtiges, elastisches weißes Präparat resultiert. Zwei Beispiele sind in die Tabelle 1 mit aufgenommen. Nr. 5 ist ohne Spannung in Aceton getrocknet, während Präparat 6 bei Verhinderung der Flächenschrumpfung in Aceton getrocknet wurde. Schon an der geringeren Dickenschrumpfung erkennt man den Unterschied der beiden Trocknungsarten. Um den Vergleich der Deformation der einzelnen Präparate zu erleichtern, haben wir die Dehnungen und Schrumpfungen in einer Spalte auf das stärkst geschrumpfte, ohne Spannung an der Luft getrocknete, Präparat Nr. 1 bezogen. Man erkennt hieraus, daß die Dicke der lederartig getrockneten Blöße durchschnittlich doppelt so groß als bei den hornartig aufgetrockneten Präparaten ist. Dies rührt von dem andersartigen Mechanismus der Trocknung her. Beim langsamen hornartigen Trocknen verkleben die Kollagenfasern zu einer durchscheinenden homogenen Masse. Durch die hierbei auftretenden ziemlich beträchtlichen Kontraktionskräfte werden die als flach vorausgesetzten Micellen zusammengepreßt und nehmen die energetisch begünstigte flache Orientierung zueinander an. Dieser Effekt ist beim hornartigen Auftrocknen entsprechend der stärkeren Schrumpfung erwartungsgemäß größer ausgeprägt als bei dem lederartigen Trocknen, bei welch letzterem eine sehr rasche Entwässerung der einzelnen Fasern gewissermaßen „einfriert“, so daß sie nicht mehr Zeit haben, in gequollenem Zustand zusammenzukleben.

Die Röntgenergebnisse sind in der Tabelle 1[24]) aufgeführt. Mit zunehmender Flächenvergrößerung und vor allem größerer Schrumpfung

[24]) Die rechten Schemata der Präparate Nr. 3 und 4 sind zu vertauschen.

Tabelle 1
Schematische Darstellung der Röntgenogramme von verschiedenartig deformierten u. getrockneten Kalbsblößen.

Präparat Nr.	Herstellung	Flächenveränderung in % + Dehnung − Schrumpfung	[illegible] in % [illegible] Präparat	Dickenschrumpfung in %	[illegible] in % bezogen auf Präparat Nr. 1	Röntgenaufnahme bei paralleler Durchstrahlung	Röntgenaufnahme bei senkrecht Durchstrahlung
1	auf Hg freigetrocknet	−38	0	−66	100		
2	eingespannt getrocknet	0	62	−78	118		
3	zweiseitig gedehnt	+34	215	−85	129		
4	einseitig gedehnt	+22	197	−84	127		
5	in Aceton freigetrocknet	−31	0	−47	71		
6	in Aceton eingespannt getrocknet	0	45	−54	82		

geht eine wachsende Laminarstruktur parallel. Im Falle 4 überlagert sich wegen der einseitigen Dehnung eine geringe Fasertextur.

Die uniplanare Orientierung erkennt man bei den Röntgenogrammen an einer sichelförmigen Ausbildung der Seitenketteninterferenz bei zur Hautfläche parallelem Einfall der Röntgenstrahlen, während diese Interferenz bei senkrechter Durchstrahlung schwächer und gleichmäßig geschwärzt gefunden wird. Bei senkrechtem Einfall der Röntgenstrahlen verursachen nur die radial über die Hautfläche regellos verteilten Micellen, welche einen passenden Braggschen Winkel[25]) zur Röntgenstrahlrichtung aufweisen, das Erscheinen der Seitenketteninterferenz. Bei paralleler Durchstrahlung besteht diese aus der Streuung der radial um den einfallenden Strahl angeordneten Micellen. Zur Reflexion gelangen demnach sämtliche Micellen, die mit ihrer flachen Seite senkrecht bis parallel zur Hautfläche rotationssymmetrisch zum parallel einfallenden Röntgenstrahl liegen. Eine Anreicherung parallel gelagerter Micellen muß sich demnach an einer sichelartigen Ausbildung des Seitenkettenreflexes äußern. Bei senkrechter Durchstrahlung tragen gerade diese laminar gelagerten Roste zur Streuung wegen des ungünstigen Einfalls nicht bei[26]). Man kann sich die Entstehung der Röntgenogramme etwa so erklären, daß die regellos gelagerten Micellen bei senkrechter wie bei paralleler Durchstrahlung einen gleichmäßig geschwärzten Interferenzring ergeben, während die orientierten Micellen eine zusätzliche Schwärzung in der Äquatorgegend verursachen. Anders liegen die Verhältnisse bei der Überlagerung von Faser- und Laminarstruktur. Hier finden wir die für die Faserstruktur charakteristische sichelförmige Ausbildung der Interferenzen nicht nur bei parallelem, sondern auch bei senkrechtem Einfall der Röntgenstrahlen. Die zusätzliche Laminarstruktur erkennt man an einer Verstärkung der Sichel bei paralleler Durchstrahlung. Im Falle einer 100%igen Laminartextur würde die Äquatorsichel bei senkrechtem Einfall der Röntgenstrahlen völlig fehlen. Bei den ohne zusätzliche mechanische Methoden festgestellten natürlichen höheren Orientierungen der Eiweißkörper haben wir aber bisher eine solche ideale Textur nicht beobachtet und haben daher in der Regel auch bei zur Blättchenebene senkrechter Durchstrahlung mit einem Auftreten der Seitenketteninterferenz zu rechnen[27]).

Die Abb. 2 zeigt die Röntgenogramme von in zwei Richtungen gedehnter Kalbsblöße (Präparat Nr. 3). a gilt für senkrechte, b für parallele Durchstrahlung des Stäbchen, wobei sich diese Richtungen auf die Hautfläche beziehen. Man erkennt im Röntgenogramm eine Zunahme der Intensität des Seitenkettenreflexes in der Äquator-

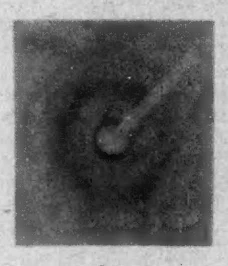
---

[25]) Also Micellen mit ihrer flachen Seite annähernd senkrecht zur Hautfläche.

[26]) Uns scheint diese Deutung auch für die Röntgenogramme von Hess und Trogus (loc. cit. 20) zu gelten, während die Autoren das Auftreten eines „Faserdiagramms" bei paralleler Durchstrahlung einer Gelatinefolie dadurch erklären, daß die Kollagenketten senkrecht zur Folienebene stehen sollen.

[27]) Die an und für sich zur Feststellung höherer natürlicher Orientierungen charakteristische Aufnahme in der Faserrichtung ist infolge der Absorptionsverhältnisse nicht eindeutig genug.

gegend bei parallelem Einfall der Röntgenstrahlen. Die Vergrößerung der Fläche beim Dehnen und die Schrumpfung der Dicke beim Trocknen begünstigt die laminare Packung der Micellen. Im Bereich des diffusen ausgedehnten Ringes tritt bei paralleler Durchstrahlung eine Interferenz bei 5·8 Å auf, ein weiterer Hinweis für den Zusammenhang mit der Seitenketteninterferenz, welche in den vorliegenden Präparaten einem ungefähren Abstand von 12·0 Å entspricht. Von den Photometerkurven sind für die Präparate 1 und 3 in den Abbildungen 3 und 4 die zeichnerisch ausgeglichenen Kurvenzüge wiedergegeben, und zwar jeweils a für die Röntgenogramme bei senkrechter und b paralleler Durchstrahlung. Man erkennt ohne weiteres die beschriebenen Intensitätsunterschiede[28]).



a



b

Abb. 2. Röntgenaufnahmen einer in zwei Seiten gedehnten Kalbsblöße (Präparat N. 3) *a* bei senkrechter, *b* bei paralleler Durchstrahlung. Präparat 0·5 × 0·5 mm.

Die Auswertung der Röntgenaufnahmen unter Benutzung der Photometerkurven ergab Interferenzen bei 2·9, 5·8 und 12·0 Å. Der diffuse Ring erstreckt sich im Mittel etwa zwischen 4·0 und 7·6 Å, sein Maximum liegt bei 4·9 Å.

Die Wiedergabe aller Röntgenogramme und Photometerkurven erübrigt sich, die Ausbildung der Interferenzen wolle man der schematischen Darstellung in der Tabelle 1 entnehmen. Die Laminarstruktur nimmt von Präparat 1 bis 3 zu. Die in Aceton unter Spannung getrocknete Blöße (6) hat eine etwas geringere höhere Orientierung als

[28]) Auf eine absolute Auswertung der Photometerkurven haben wir verzichtet. Eine Abschätzung läßt sich durch vereinfachte Planimetrie der beiden Maxima erreichen. Die hierbei erhaltenen Zahlen insbesondere für das Verhältnis der Intensitäten der Seitenketteninterferenz bestätigen die visuelle Auswertung der Röntgenogramme.

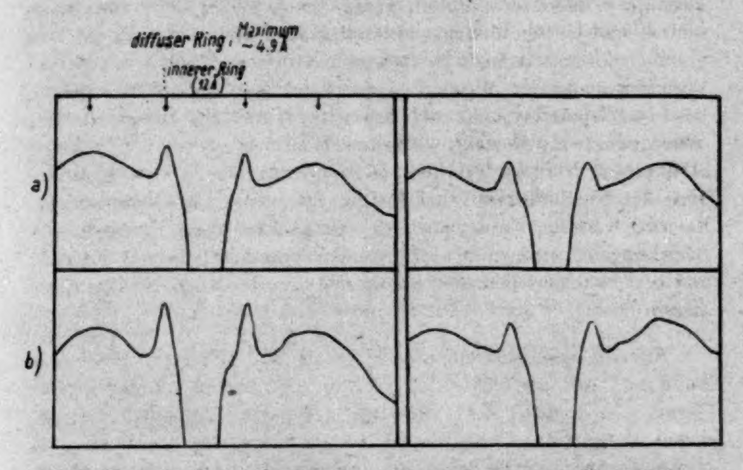


Abb. 3. Photometerkurven der Röntgenaufnahmen des Präparats Nr. 1 (Blöße auf *Hg*-Fläche getrocknet) *a* bei senkrechter, *b* bei paralleler Durchstrahlung. Links Äquator, rechts Meridian.

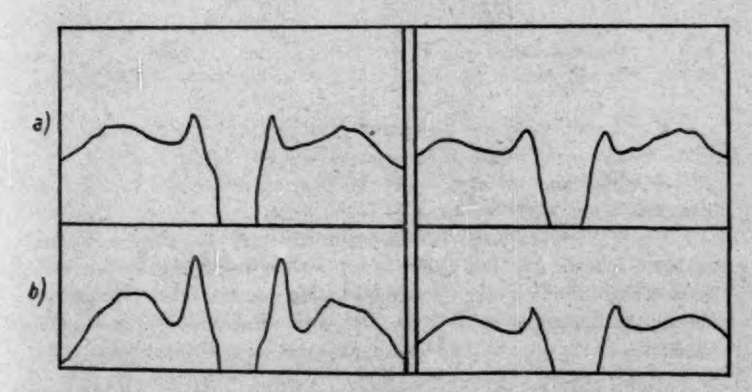


Abb. 4. Photometerkurven der Röntgenaufnahmen der Abb. 2 (Blöße in zwei Richtungen gedehnt) *a* bei senkrechter, *b* bei paralleler Durchstrahlung. Links Äquator, rechts Meridian.

die stärker deformierte hornartig getrocknete Blöße Nr. 3. Die Unterschiede sind jedoch auch hier so deutlich, daß man nicht nur auf eine durch Deformation bewirkte höhere Orientierung, sondern auf eine Vororientierung der Micellen in der nicht mechanisch veränderten Blöße schließen kann. Es ist anzunehmen, daß alle kollagenen Gebilde laminare Bauelemente enthalten. Die Überlagerung von gröberen Strukturen, Fibrillen, Fibrillenbündeln, Fasergeflecht usw. kann jedoch den Nachweis der Peptidroste in manchen Fällen komplizieren. Es wird weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben müssen, die Beziehungen zwischen dem röntgenographisch erfaßbaren Feinbau und den histologischen Strukturen der verschiedenen Kollagene zu klären.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit sind wir Herrn Professor Elöd zu Dank verpflichtet. Die Röntgenaufnahmen konnten wir im Chemischen Institut der Universität Heidelberg dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Professor Freudenberg und Herrn Professor Juza herstellen, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

Die Kompressibilität von Elektrolytlösungen.

Von

B. Lundén.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 43.)

Es wurde eine Methode angegeben, um aus Kompressibilitätsmessungen die Größe des Effektes E zu berechnen, den die Ionen auf das Lösungsmittel ausüben, und um die Konzentrationsabhängigkeit dieses Effektes zu berechnen.

Die Kompressibilitäten und teilweise auch die Dichten wurden für 49 Elektrolytlösungen im Konzentrationsgebiet zwischen 0'02 bis 1 mol. Konzentration gemessen. Hieraus wurden die scheinbaren molaren Volumina, die scheinbaren molaren Kompressibilitäten und ihre Konzentrationsabhängigkeit berechnet.

Verschiedene Methoden zur Berechnung des wirklichen Volumens des gelösten Elektrolyten wurden diskutiert.

Es wurde versucht, die Kompressibilität in Lösung für die einzelnen Ionen und Wassermoleküle zu berechnen.

Durch Vergleich mit den Entropieänderungen bei Auflösung wurden die Effekte bei unendlicher Verdünnung auf positive und negative Ionen verteilt.

Die erhaltenen Werte für die Effekte wurden mit anderen Eigenschaften der Elektrolytlösungen verglichen.

Auch die Konzentrationsabhängigkeit des Effektes wurde auf positive und negative Ionen verteilt sowie die Bedeutung der Größe der Konzentrationsabhängigkeit diskutiert.

Bei Auflösung eines Elektrolyten in Wasser tritt eine Abnahme des Volumens und der Kompressibilität der Flüssigkeit ein, was zum größten Teil auf die Einwirkung der Ionen auf die Wassermoleküle zurückzuführen ist. Obwohl man bereits aus der Kontraktion des Volumens eine Auffassung über die Größe des Effektes erhalten kann, dürfte die Kompressibilitätsabnahme eingehendere Aufschlüsse hierüber ergeben.

Um einen Ausdruck für die Veränderung zu erhalten, die das Wasser bei Auflösung des Elektrolyten erfährt, kann man schematisch annehmen, daß die eintretende Kompressibilitätsabnahme dadurch verursacht wird, daß ein Teil des Wassers seine Kompressibilität ganz verliert, während der Rest unverändert bleibt. Man erhält dann

ein konkretes Bild des Effektes, den jedes Ion hervorruft, ohne vorläufig etwas über die wirkliche Verteilung des Effektes um jedes Ion auszusagen.

Wenn von 1 cm³ Lösung V_i cm³ durch Auflösung des Elektrolyten inkompressibel werden, so gilt:

$$\beta = \beta_1(1 - V_i); \qquad V_i = 1 - \frac{\beta}{\beta_1}, \tag{1}$$

wo β_1 = Kompressibilität für 1 cm³ unverändertes Lösungsmittel, β = Kompressibilität für 1 cm³ Lösung.

Da jedes cm³ $\frac{c}{1000}$ Mol gelöste Substanz enthält (c = Konzentration in Mol/l Lösung), so wird das inkompressible Volumen, per Mol gerechnet:

$$v_i = V_i \cdot \frac{1000}{c}; \qquad v_i = \frac{1000}{c} \cdot \frac{\beta_1 - \beta}{\beta_1}. \tag{2}$$

Um einen korrekten Begriff von der Wirkung der gelösten Substanz auf das Lösungsmittel zu erhalten, muß man einerseits seine Größe bei unendlicher Verdünnung, andererseits seine Abhängigkeit von der Konzentration bestimmen. Man kann sich hierbei der bekannten Relation

$$\beta_1 - \beta = -A \cdot c - B \cdot c^{3/2} \tag{2a}$$

bedienen, wo A und B Konstanten sind.

Diese Konstanten kann man berechnen, wenn man von folgenden Gleichungen ausgeht:

$$\Phi(\bar{V}_2) = \Phi(\bar{V}_2^0) + \frac{\partial \Phi(\bar{V}_2)}{\partial \sqrt{c}} \cdot \sqrt{c}, \tag{3}$$

$$\Phi(\bar{K}_2) = \Phi(\bar{K}_2^0) + \frac{\partial \Phi(\bar{K}_2)}{\partial \sqrt{c}} \cdot \sqrt{c}. \tag{4}$$

Hierin sind $\Phi(\bar{V}_2)$ und $\Phi(\bar{V}_2^0)$ die scheinbaren molaren Volumina des gelösten Salzes bei der Konzentration c bzw. bei unendlicher Verdünnung. Die Größen $\Phi(\bar{K}_2)$ und $\Phi(\bar{K}_2^0)$ sind die Abnahmen der scheinbaren molaren Volumina für 1 dyn/cm² Druckerhöhung bei der Konzentration c bzw. bei unendlicher Verdünnung, die im folgenden als scheinbare molare Kompressibilitäten bezeichnet werden. Diese Gleichungen kann man als auf rein empirischem Wege erhalten betrachten, da sowohl von anderen Verfassern[1]) als auch in der vor-

[1]) Siehe z. B. A. F. Scott, R. W. Wilson und V. M. Obenhaus, J. physic. Chem. 38 (1934) 931. Ch. Bachem, Z. Physik 101 (1936) 541. W. Geffcken, Z. physik. Chem. (A) 155 (1931) 1.

liegenden Arbeit gezeigt worden ist, daß für die genannten Funktionen die Linearität in bezug auf $\sqrt{c}$ innerhalb weiter Konzentrationsgebiete gültig ist.

Nach GUCKERS[2]) Herleitung erhält man folgende Ausdrücke für die Konstanten A und B:

$$A = \frac{1}{1000} [\Phi(K_2^0) - \beta_1 \cdot \Phi(V_2^0)],$$

$$B = \frac{1}{1000} \left[\frac{\partial \Phi(K_2)}{\partial \sqrt{c}} - \beta_1 \cdot \frac{\partial \Phi(V_2)}{\partial \sqrt{c}} \right].$$

Durch Einsetzen in Gleichung (2) erhält man:

$$v_i = \left[\Phi(V_2^0) - \frac{\Phi(K_2^0)}{\beta_1} \right] + \left[\frac{\partial \Phi(V_2)}{\partial \sqrt{c}} - \frac{1}{\beta_1} \cdot \frac{\partial \Phi(K_2)}{\partial \sqrt{c}} \right] \sqrt{c}. \quad (5)$$

Durch Einführung der scheinbaren molaren Funktionen kann man die Extrapolation auf unendliche Verdünnung mit Hilfe gerader Linien ausführen. Für das totale inkompressible Volumen v_i^0 bei unendlicher Verdünnung erhält man:

$$v_i^0 = \Phi(V_2^0) - \frac{\Phi(K_2^0)}{\beta_1}. \quad (6)$$

Die eingetretene Kompressibilitätsabnahme kann jedoch mindestens zwei Ursachen haben: 1. Veränderung des Lösungsmittels, 2. Ersatz von Molekülen des Lösungsmittels durch Ionen des aufgelösten Elektrolyten. Diese Veränderungen seien als additiv angenommen.

Zum größten Teil entsteht also die beobachtete totale Kompressibilitätsverminderung dadurch, daß die Kompressibilität des Wassers (Volumen $(v_i^0)_{H_2O}$) von β_1 bis Null sinkt (idealisierende Annahme, siehe S. 345). Zum geringeren Teil kommt die Kompressibilitätsverminderung daher, daß ein der gelösten Substanz entsprechendes Volumen v_v seine Kompressibilität von β_1 bis β_2 herabgesetzt hat (β_2 = die Kompressibilität der gelösten Substanz). Hiermit gleichbedeutend ist die Annahme einer Verminderung der Kompressibilität des Volumens $v_v \cdot \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1}$ von β_1 bis Null, d. h. dieses Volumen ist inkompressibel geworden.

Also gilt

$$v_i^0 = (v_i^0)_{H_2O} + v_v \cdot \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1},$$

oder

$$(v_i^0)_{H_2O} = v_i^0 - v_v \cdot \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1}.$$

---

[2]) F. T. GUCKER, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 2709.

Wie unter anderen BERNAL und FOWLER[3]) gezeigt haben, hat Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse „quarzähnliche" Struktur. Es ist einleuchtend, daß diese bei der Auflösung von Elektrolyten ebenso wie bei Temperaturerhöhung zusammenbricht und in eine kompaktere Struktur übergeht. Hieraus folgt eine Verkleinerung des Volumens und eine Abnahme der Kompressibilität (Strukturkompressibilität β_1'). Aber auch in der kompakten Struktur müssen die Wassermoleküle eine gewisse Kompressibilität β_1'' besitzen ($\beta_1 = \beta_1' + \beta_1''$). Wenn nun Wassermoleküle gegen Ionen von ungefähr gleicher Größe vertauscht werden, erscheint es billig anzunehmen, daß sich nur β_1'' verändert, während die Strukturkompressibilität sich aus diesem Grunde nicht ändert. Man müßte dann von v_i^0 die Größe $v_v \cdot \frac{\beta_1'' - \beta_2}{\beta_1''}$ subtrahieren.

Sind die Ionen klein im Verhältnis zu den Wassermolekülen, so kann man das fragliche Glied vernachlässigen, da in diesem Falle die Ionen sich zwischen die Wassermoleküle lagern können, ohne dieselben zu verdrängen.

Der Kürze halber setzen wir $v_i = E$ und $(v_i^0)_{H_2O}$ als für die Veränderung des Lösungsmittels bezeichnet, gleich E_0.

$$E = E_0 + \frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}} \cdot \sqrt{c} \tag{7}$$

mit

$$E_0 = \Phi(\bar{V}_2^0) - \frac{\Phi(\bar{K}_2^0)}{\beta_1} - T$$

und

$$\left\{\begin{array}{ll} T = v_v \cdot \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1} & \text{für große Ionen,} \\ T = v_v \cdot \frac{\beta_1'' - \beta_2}{\beta_1''} & \text{für Ionen von gleicher Größe wie die Wassermoleküle,} \\ T = 0 & \text{für kleine Ionen.} \end{array}\right.$$

Der Koeffizient vor $\sqrt{c}$ ist derselbe wie in Gleichung (5).

Ganz allgemein kann man sagen, daß die Größe von E_0 den Effekt der Wirkung eines Mols des Elektrolyten auf das Lösungsmittel angibt, während $\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}$ die Änderung des per Mol des Elektrolyten gerechneten Effektes bei Konzentrationserhöhung bedeutet.

Um den obigen Effekt zu bestimmen, muß man Kompressibilität und Dichte von Lösung und Lösungsmittel messen sowie Eigenvolumen und Kompressibilität für den gelösten Elektrolyten kennen. Weiter muß man die Strukturkompressibilität und die normale Kompressibilität des Wassers berechnen können.

[3]) J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. chem. Physics 1 (1933) 515.

Meßresultate.

In einer früheren Arbeit[4]) ist über die Bestimmung von Dichte und Kompressibilität für eine Anzahl Salze berichtet worden. Die Kompressibilität wurde hierbei nach der NEWTONschen Formel: $\beta = \frac{1}{u^2 \cdot d}$ aus der Schallgeschwindigkeit u berechnet, die mit Hilfe von BACHEM-HIEDEMANNs Präzisionsmethode ermittelt wurde[5]).

Die Temperatur betrug bei allen Messungen 20·00° C.

Messungen der Dichte.

Die Werte für die Dichten sind teils aus der Literatur entnommen, teils wurden neue Bestimmungen ausgeführt. Mit Hilfe der Abhängigkeit des scheinbaren molaren Volumens von $\sqrt{c}$ (nach Gleichung (3)) wurden diese Dichtewerte kontrolliert. Die Präzisionsmessungen unter anderem von GEFFCKEN und Mitarbeitern[6]) haben die Gültigkeit dieser Gleichung in dem fraglichen Konzentrationsgebiet wenigstens für ein-ein-wertige Elektrolytlösungen bewiesen. Die Fehler in den Dichten betragen eine Einheit der fünften Dezimale.

Die in der früheren Arbeit beschriebenen Messungen umfaßten hauptsächlich die Alkalihalogenide, wurden jedoch nunmehr auf Salze mehratomiger einwertiger Ionen ausgedehnt, worüber die Meßresultate hier unten folgen (Tabelle 1).

Aus der Formel:

$$\Phi(\overline{V}_2) = \frac{M_2}{d_1} - \frac{(d - d_1)\,1000}{c \cdot d_1} \tag{8}$$

mit M_2 = Molekulargewicht des gelösten Stoffes, d_1 = Dichte des Lösungsmittels in g/cm³ und d = Dichte der Lösung in g/cm³ kann man das scheinbare molare Volumen für verschiedene Konzentrationen berechnen. Auf graphischem Wege wurde dann $\Phi(\overline{V}_2)$ und $\frac{\partial \Phi(\overline{V}_2)}{\partial \sqrt{c}}$ berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 2 und 3 bzw. 4 und 5 wiedergegeben.

Da erneute Dichtebestimmungen der in der vorigen Arbeit vorkommenden Elektrolytlösungen (Tabelle 2 und 4) in einigen Fällen etwas abweichende Werte ergaben und diese Werte gleichzeitig auch als Stütze für die nachfolgende Diskussion wichtig sind, werden die Werte für sämtliche gemessene Elektrolyten hier mitgeteilt.

---

[4]) B. LUNDÉN, Sv. Kem. Tidskr. 53 (1941) 86. [5]) CH. BACHEM, loc. cit.
[6]) W. GEFFCKEN, loc. cit. W. GEFFCKEN und D. PRICE, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 81. A. KRUIS, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 1.

Tabelle 1.

	c Mol/l	u m/sec	d g/cm³	$-\varphi(\bar{K}_2)\cdot 10^{12}$ cgs
$KBrO_3$	0·3807	1490·71	1·04469	42·4
	0·1904	1487·57	1·02155	44·4
	0·0952	1486·00	1·00992	45·7
	0	1484·34		
	0·3472	1490·06	1·04062	42·7
	0·1736	1487·14	1·01951	44·4
	0	1484·26		
KJO_3	0·3414	1489·59	1·05905	68·5
	0·1707	1487·15	1·02872	71·6
	0·0854	1485·78	1·01353	72·5
	0	1484·63		
$KCNS$	1·0145	1529·33	1·04567	22·03
	0·5074	1506·41	1·02218	23·4
	0·2537	1495·44	1·01033	24·5
	0	1484·58		
$AgNO_3$	0·4650	1473·68	1·06356	33·5
	0·2325	1478·75	1·03101	34·9
	0·1163	1481·32	1·01467	35·2
	0·0581	1482·90	1·00646	37
	0	1484·23		
$TlNO_3$	0·3397	1458·48	1·07469	31·9
	0·1698	1470·97	1·03650	32·9
	0·0849	1477·57	1·01739	33·9
	0	1484·37		
	0·2515	1465·03	1·05488	32·4
	0·1258	1474·40	1·02660	32·7
	0·0629	1479·42	1·01243	33·3
	0	1484·54		
HCl	0·5965	1492·82	1·00894	8·5
	0·2983	1488·45	1·00366	8·9
	0·1491	1486·28	1·00097	9·3
	0·0746	1485·20	0·99962	9·8
	0	1484·04		
$N(CH_3)_4Cl$	0·839	1572·33	1·00043	11·2
	0·4195	1527·86	0·99930	13·0
	0·2097	1506·05	0·99877	14·0
	0	1484·52		
	0·587	1545·47	0·99975	12·2
	0·2935	1514·73	0·99890	13·6
	0	1484·53		
	0·2668	1511·90	0·99898	13·8
	0·1334	1498·20	0·99863	14·7
	0	1484·53		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	c Mol/l	u m/sec	d g/cm³	$-\Phi(K_2)\cdot 10^{10}$ cgs
$N(CH_3)_4J$	0·1984	1490·18	1·01318	−6·3
	0	1484·51		
	0·1650	1489·36	1·01067	−5·6
	0	1484·50		
	0·1216	1488·07	1·00742	−5·2
	0·0608	1486·35	1·00286	−3·9
	0	1484·48		
	0·0947	1487·28	1·00540	−4·9
	0	1484·48		
$N(C_2H_5)_4Cl$	0·657	1592·12	0·99925	16·2
	0·3285	1536·70	0·99841	17·3
	0·1642	1510·19	0·99829	18·0
	0	1484·57		
$N(C_2H_5)_4J$	0·6943	1539·51	1·04918	−8·17
	0·3471	1512·06	1·02340	−5·7
	0·1736	1498·26	1·01085	−4·0
	0	1484·47		
	0·2546	1504·86	1·01675	−4·8
	0	1484·67		
Na-pikrat	0·0888	1494·00	1·01032	73·9
	0·0444	1489·61	1·00431	81·6
	0·0222	1487·15	1·00129	87
	0	1484·37		
Na-2, 4-dinitrophenolat	0·0896	1494·43	1·00770	79·5
	0·0448	1489·50	1·00296	82·1
	0·0224	1486·95	1·00065	84·6
	0	1484·35		
$NH_4[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$	0·0142	1485·55	1·00000	13
	0	1484·34		
$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$	0·0502	1487·83	1·00745	72
	0·0251	1485·99	1·00282	72
	0	1484·21		

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, halten sich die Abweichungen von der Additivität gewöhnlich um $\pm 0{\cdot}2$ cm³, d. h. im Rahmen annehmbarer Fehlergrenzen. Aus Tabelle 4 geht hervor, daß sich auch die Steigungen der $\Phi(\overline{V}_2)$-Linien in der Hauptsache additiv aus den Werten der darin eingehenden Ionen zusammensetzen. Doch scheinen in diesem Falle deutliche Abweichungen bei den Fluoriden, bei Perchlorat sowie $LiNO_3$ und NH_4NO_3 vorzuliegen. Alle diese Salze (mit Ausnahme

Tabelle 2. Scheinbare molare Volumina $\Phi(\overline{V}_2^0)$ in cm³ bei unendlicher Verdünnung mit Berechnung der Differenzwerte zwecks Prüfung der Additivität (MW = Mittelwert der Differenzwerte).

	Li	Diff.	Na	Diff.	K	Diff.	Rb	Diff.	Cs	Diff.	NH_4	MW
F			− 2·7	(9·3)	6·6							
Diff.			18·5		19·4							19·0
Cl	16·9	− 1·1	15·8	10·2	26·0	5·2	31·2	7·3	38·5	− 2·7	35·8	
Diff.	6·8		6·9		7·1		6·9		6·9		6·8	6·9
Br	23·7	− 1·0	22·7	10·4	33·1	5·0	38·1	7·3	45·4	− 2·8	42·6	
Diff.	11·4		11·5		11·4		11·5		11·7		11·8	11·5
J	35·1	− 0·9	34·2	10·3	44·5	5·1	49·6	7·5	57·1	− 2·7	54·4	
Diff.	− 7·0		− 7·3		− 7·6		− 7·3		− 7·5		− 7·5	− 7·3
NO_3	28·1	− 1·2	26·9	10·0	36·9	5·4	42·3	7·5	49·6	− 2·7	46·9	
Diff.	14·4		14·7								14·7	14·6
ClO_4	42·5	− 0·9	41·6								61·7	
MW		− 1·0		10·2		5·2		7·4		− 2·7		

Tabelle 3. Scheinbare molare Volumina $\Phi(\overline{V}_2^0)$ in cm³ bei unendlicher Verdünnung mit Berechnung der Differenzwerte.

		Differenzen	
$NaClO_3$	34·8	$NaClO_3 - NaNO_3 =$ 7·9	MW = 8·1
$KClO_3$	45·2	$KClO_3 - KNO_3 =$ 8·3	
$KBrO_3$	43·3	$KBrO_3 - KCl =$ 17·3	
KJO_3	34·3	$KJO_3 - KCl =$ 8·3	
$KCNS$	48·8	$KCNS - KCl =$ 22·8	
$AgNO_3$	27·7	$KNO_3 - AgNO_3 =$ 9·4	
$TlNO_3$	40·2	$TlNO_3 - KNO_3 =$ 3·1	
HCl	17·7	$KCl - HCl =$ 9·4	
$N(CH_3)_4Cl$	107·1	$RCl - KCl =$ 81·0	MW = 80·7
$N(CH_3)_4J$	125·0	$RJ - KJ =$ 80·5	
$N(C_2H_5)_4Cl$	168·5	$R_1Cl - KCl =$ 142·5	MW = 142·2
$N(C_2H_5)_4J$	186·5	$R_1J - KJ =$ 142·0	
$C_6H_2(NO_2)_3ONa$	112	$NaA - NaCl =$ 96	
$C_6H_3(NO_2)_2ONa$	76	$NaA_1 - NaCl =$ 60	
$NH_4[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$ etwa	335		
$K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ „	121		

der Fluoride) ergeben aber gute Additivität in $\Phi(\overline{V}_2^0)$. Bei NH_4NO_3, NH_4ClO_4 sowie $NaClO_4$ scheinen auch die Werte für die Neigungen sicher zu sein, weshalb die Abweichungen reel sein und nicht auf Versuchsfehlern beruhen dürften.

Bei den organischen und den komplexen anorganischen Salzen sind die Messungen infolge der Schwerlöslichkeit bei allzu niedrigen Konzentrationen ausgeführt worden, um exakte Werte für die Neigung der $\Phi(\overline{V}_2)$-Linien geben zu können. Bei den organischen Salzen

Tabelle 4. Steigungswerte $\frac{\partial \Phi(\bar{V}_2)}{\partial \sqrt{c}}$ mit Differenzwerten zwecks Prüfung der Additivität. (MW = Mittelwert der Differenzwerte.)

	Li	Diff.	*Na*	Diff.	*K*	Diff.	*Rb*	Diff.	*Cs*	Diff.	NH_4	MW
F			1·8	1·1	2·9							
Diff.			−0·5		+0·4							0
Cl	1·5	0·8	2·3	0·2	2·5	−0·1	2·4	0	2·4	0·8	1·5	
Diff.	0·1		0·3		0·4		0·1		0·2		0·3	0·2
Br	1·4	0·6	2·0	0·1	2·1	+0·2	2·3	−0·1	2·2	0·8	1·2	
Diff.	0·5		0·4		0·2		0·5		0·4		0·5	0·4
J	0·9	0·7	1·6	0·3	1·9	−0·1	1·8	0	1·8	0·9	0·7	
Diff.	−0·2		−1·0		−1·0		−0·9		−0·9		(−0·4)	−1·0
NO_3	1·1	(1·5)	2·6	0·3	2·9	−0·2	2·7	0	2·7	(1·5)	1·1	
$Br-ClO_4$	(0·4)		−0·6								(−0·2)	
ClO_4	1·0	(1·6)	2·6							(1·6)	1·0	
MW		0·7		0·2		−0·1		0		0·8		

Tabelle 5. Steigungswerte $\frac{\partial \Phi(\bar{V}_2)}{\partial \sqrt{c}}$ mit Differenzwerten.

		Differenzen
$NaClO_3$	2·0	$NaCl - NaClO_3$ = 0·3
$KClO_3$	2·3	$KCl - KClO_3$ = 0·2
$KBrO_3$	2·9	$KCl - KBrO_3$ = −0·4
KJO_3	2·7	$KCl - KJO_3$ = 0·2
$KCNS$	1·7	$KCl - KCNS$ = 0·8
$AgNO_3$	2·6	$KNO_3 - AgNO_3$ = 0·3
$TlNO_3$	2·2	$KNO_3 - TlNO_3$ = 0·7
HCl	1·1	$KCl - HCl$ = 1·4
$N(CH_3)_4Cl$	0	$KCl - RCl$ = 2·5
$N(CH_3)_4J$	2	$KJ - RJ$ = 0
$N(C_2H_5)_4Cl$	−5	$KCl - R_1Cl$ = 7·5
$N(C_2H_5)_4J$	−3	$KJ - R_1J$ = 5

scheinen dieselben relativ stark positiv zu sein. Die tetraalkylsubstituierten Ammoniumsalze zeigen kräftige Abweichungen von der Additivität.

Messungen der Schallgeschwindigkeit.

Die BACHEM-HIEDEMANNsche Präzisionsmethode für die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten, die sich auf die Sichtbarmachung einer stehenden Schallwelle hoher Frequenz (im vorliegenden Falle 4004·0 kHz) gründet, kann, wie sich gezeigt hat, eine Genauigkeit von ungefähr $\pm 0·07$ m/sec ergeben. Aus Dichten und

Schallgeschwindigkeiten u wurden die scheinbaren molaren Kompressibilitäten berechnet.

$$\Phi(\bar{K}_2) = \frac{\beta}{c} - \frac{\beta_1}{d_1}\left(\frac{d - d_1}{c} - M_2\right). \tag{9}$$

Um die Gültigkeit der Gleichung (4) soweit als möglich zu kontrollieren, wurde für ein Salz (KCl) eine Anzahl Messungen auch für geringe Konzentrationen bis zu 0·02 mol. ausgeführt (siehe Abb. 1). Die gestrichelten Linien geben die maximalen Fehler in $\Phi(K_2)$, die aus den obigen Annahmen über die Fehler in der Schallgeschwindigkeit und Dichte berechnet sind. Es erhellt, daß sich die Punkte gut um die Gerade gruppieren und ganz innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

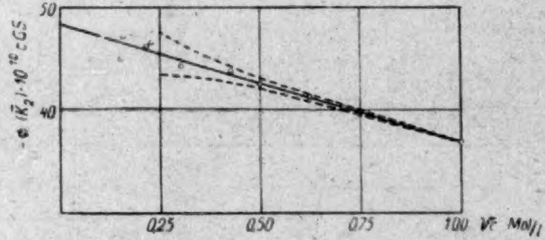


Abb. 1. Abhängigkeit der scheinbare molare Kompressibilität von Konzentration für KCl. ------ Fehlergrenzen.

Gleichwie für die Dichten werden die Meßresultate auch in Form der Werte der scheinbaren molaren Kompressibilität wiedergegeben. In Tabelle 6 geben die oben stehenden Zahlen für jedes Salz die experimentell bestimmten Werte für die scheinbare molare Kompressibilität bei unendlicher Verdünnung, während die unteren additiv für die eingehenden Ionen berechnet sind. Die Unterschiede zwischen den Meßresultaten und den additiv berechneten Werten betragen im Mittel $\pm 0{\cdot}3$, was darauf hindeutet, daß die Extrapolation auf unendliche Verdünnung zulässig ist.

Tabelle 7 enthält die $\Phi(K_2^0)$-Werte für solche Salze, für welche die Additivität nicht sicher geprüft werden konnte. Für die tetraalkylsubstituierten Ammoniumsalze scheint sie jedoch gut zu sein. $N(CH_3)_4J$ konnte nicht mit Sicherheit bis zur Konzentration Null extrapoliert werden, da die Messungen infolge der Schwerlöslichkeit des Salzes nicht mit Lösungen höherer als 0·2 mol. Konzentration vorgenommen werden konnten. Um die Neigung für dieses Salz fest-

Tabelle 6. **Scheinbare molare Kompressibilitäten** $\Phi(\overline{K}_2^0) \cdot 10^{12}$ cm²/dyn, **bei unendlicher Verdünnung mit Berechnung der Differenzwerte zwecks Prüfung der Additivität.** (MW = Mittelwert der Differenzwerte.)

	Li	*Na—Li*	*Na*	*Na—K*	*K*	*Na—Rb*	*Rb*	*Na—Cs*	*Cs*	*Na—NH₄*	*NH₄*	MW
F			82·1 82·3	6·7	75·4 75·3							
F—Cl			26·9		27·0							26·9
Cl	44·2 44·1	11·0	55·2 55·4	6·8	48·4 48·4	10·0	45·2 45·3	14·0	41·2 41·4	33·1	22·1 21·8	
Cl—Br	8·5		8·4		8·9		8·4		8·5		9·6	8·7
Br	35·7 35·4	11·1	46·8 46·7	7·3	39·5 39·7	10·0	36·8 36·6	14·1	32·7 32·7	34·3	12·5 13·1	
Cl—J	18·8		19·9		19·6		19·4		19·2		19·2	19·3
J	25·4 24·8	10·9	35·3 36·1	6·5	28·8 29·1	9·7	25·8 26·0	13·3	22·0 22·1	32·4	2·9 2·5	
Cl—NO₃	10·3		9·3		10·3		10·3		9·7		10·5	10·1
NO₃	33·9 34·0	12·0	45·9 45·3	7·8	38·1 38·3	11·0	34·9 35·2	14·4	31·5 31·3	34·3	11·6 11·7	
Cl—ClO₄	19·1		18·3								18·9	
ClO₄	25·1 25·3	11·8	36·9 36·6							33·7	3·2 3·0	
MW		11·3		7·0		10·1		14·0		33·6		

Tabelle 7. **Scheinbare molare Kompressibilitäten** $\Phi(K_2^0) \cdot 10^{12}$ cm²/dyn **bei unendlicher Verdünnung mit Differenzwerten.**

		Differenzen	
$NaClO_3$	45·7	$NaCl - NaClO_3$ = 9·7	MW = 10·5
$KClO_3$	37·2	$KCl - KClO_3$ = 11·2	
$KBrO_3$	49·0	$KCl - KBrO_3$ = − 0·6	
KJO_3	78·0	$KCl - KJO_3$ = −29·6	
$KCNS$	26·9	$KCl - KCNS$ = 21·5	
$AgNO_3$	38·2	$KNO_3 - AgNO_3$ = 0·2	
$TlNO_3$	35·1	$KNO_3 - TlNO_3$ = 3·3	
HCl	10·0	$KCl - HCl$ = 38·4	
$N(CH_3)_4Cl$	17·2	$KCl - RCl$ = 31·2	
$N(CH_3)_4J$ add. ber.:	−2·1		
$N(C_2H_5)_4Cl$	20·1	$KCl - R_1Cl$ = 28·3	MW = 28·6
$N(C_2H_5)_4J$	0·2	$KJ - R_1J$ = 28·9	
Na-pikrat	100	$NaCl - NaA$ = −45	
Na-dinitrophenolat	89	$NaCl - NaA_1$ = −34	
$NH_4[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$	13	$NH_4Cl - NH_4K$ = 9	
$K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$	72	$KCl - KK_1$ = −24	

zustellen, wurde daher $\Phi(\overline{K}_2^0)$ mit Hilfe von $N(CH_3)_4Cl$ und der Differenz $Cl-J$ berechnet. Von dem so erhaltenen $\Phi(\overline{K}_2^0)$-Wert wurde diejenige Gerade gezogen, die am besten zu den vorhandenen Punkten paßt.

Die direkt aus dem Diagramm ablesbaren Werte für $\frac{\partial \Phi(\overline{K}_2)}{\partial \sqrt{c}}$ sowie die Differenzen derselben für die Alkalihalogenide und andere Salze sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Da nun jedoch die Additivität für $\Phi(\overline{K}_2^0)$ als strikt gültig angenommen werden kann und die Sicherheit in $\Phi(\overline{K}_2)$ für hohe Konzentrationen am größten ist, müßte man etwas korrektere Werte für die Neigungen der Linien erhalten, wenn man diese von den korrigierten $\Phi(\overline{K}_2^0)$-Werten nach $\Phi(\overline{K}_2)$ für die höchsten Konzentrationen zieht. Die Resultate gehen aus den Tabellen 9 und 10 hervor.

Tabelle 8. Steigungswerte $\frac{\partial \Phi(\overline{K}_2)}{\partial \sqrt{c}} \cdot 10^{12}$.

	Li	$Na-Li$	Na	$Na-K$	K	$Na-Rb$	Rb	$Na-Cs$	Cs	$Na-NH_4$	NH_4
F			16·2	(0·8)	15·4						
$Cl-F$			−5·9		−3·9						
Cl	8·7	1·6	10·3	−1·2	11·5	−0·9	11·2	−1·2	11·5	3·7	6·6
$Cl-Br$	1·6		2·3		2·6		2·2		2·2		3·2
Br	7·1	0·9	8·0	−0·9	8·9	−1·0	9·0	−1·3	9·3	4·6	3·4
$Cl-J$	3·6		5·4		5·0		4·7		4·0		5·6
J	5·1	−0·2	4·9	−1·6	6·5	−1·6	6·5	−2·6	7·5	3·9	1·0
$Cl-NO_3$	(2·7)		1·0		1·6		1·6		1·8		(4·2)
NO_3	6·0	(3·3)	9·3	−0·6	9·9	−0·3	9·6	−0·4	9·7	(6·9)	2·4
$Cl-ClO_4$	(5·4)		5·5								(4·8)
ClO_4	3·3	(1·5)	4·8							(6·6)	−1·8

Tabelle 9. Korrigierte Steigungswerte $\frac{\partial \Phi(\overline{K}_2)}{\partial \sqrt{c}} \cdot 10^{12}$ mit Berechnung der Differenzwerte zwecks Prüfung der Additivität. (MW = Mittelwert der Differenzwerte.)

	Li	$Na-Li$	Na	$Na-K$	K	$Na-Rb$	Rb	$Na-Cs$	Cs	$Na-NH_4$	NH_4	MW
F			16·4	(1·1)	15·3							
$Cl-F$			−5·9		−3·8							−5
Cl	8·6	−1·9	10·5	−1·0	11·5	−0·8	11·3	−1·3	11·8	3·6	6·9	
$Cl-Br$	1·9		2·6		2·4		2·5		2·5		2·9	2·5
Br	6·7	−1·2	7·9	−1·2	9·1	−0·9	8·8	−1·4	9·3	3·9	4·0	
$Cl-J$	4·1		4·7		4·7		4·6		4·2		6·3	4·4
J	4·5	−1·3	5·8	−1·0	6·8	−0·9	6·7	−1·8	7·6	5·2	0·6	
$Cl-NO_3$	(2·5)		1·9		1·2		1·3		2·3		(4·4)	1·7
NO_3	6·1	(−2·5)	8·6	−1·7	10·3	−1·4	10·0	−0·9	9·5	(6·1)	2·5	
$Cl-ClO_4$	(5·0)		5·9								(8·9)	6
ClO_4	3·6	(−1·0)	4·6							(6·6)	−2·0	
MW		−1·5		−1·2		−1·0		−1·4		4		

Tabelle 10. **Steigungswerte** $\frac{\partial \Phi(\bar{K}_2)}{\partial \sqrt{c}} \cdot 10^{12}$.

		Differenzen	
$NaClO_3$	7·6	$NaCl - NaClO_3 =$ 2·9	MW = 2·8
$KClO_3$	9·0	$KCl - KClO_3$ 2·6	
$KBrO_3$	10·6	$KCl - KBrO_3 =$ 0·9	
KJO_3	16·2	$KCl - KJO_3 = -$ 4·7	
$KCNS$	4·8	$KCl - KCNS =$ 6·7	
$AgNO_3$	6·9	$KNO_3 - AgNO_3 =$ 3·4	
$TlNO_3$	5·4	$KNO_3 - TlNO_3 =$ 4·9	
HCl	1·9	$KCl - HCl =$ 8·6	
$N(CH_3)_4Cl$	6·5	$KCl - RCl =$ 5·0	
$N(CH_3)_4J$	9·0	$KJ - RJ = -$ 2·2	
$N(C_2H_5)_4Cl$	4·8	$KCl - R_1Cl =$ 6·7	
$N(C_2H_5)_4J$	10·0	$KJ - R_1J = -$ 3·2	
Na-pikrat	88	$NaCl - NaA = -78$	
Na-dinitrophenolat	31	$NaCl - NaA_1 = -20$	

Wenn man sich auf die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle beschränkt, so findet man, daß die Additivität auch in bezug auf die Neigung der $\Phi(K_2)$-Geraden relativ gut ist. Für Fluoride, Perchlorat, $LiNO_3$ und NH_4NO_3 ergeben sich abweichende Differenzen. Die Salze ergeben auch für die Neigungen der $\Phi(V_2)$-Geraden Abweichungen. Außerdem gibt auch NH_4J abnorme Werte. Die Additivität ist aber hier noch nicht ganz aufgehoben. Wir haben die Differenzen in Klammern angeführt.

Bei den tetraalkylsubstituierten Ammoniumsalzen ist die Additivität in den Neigungen ganz verschwunden; die Abweichung ist bei den Äthylderivaten markanter als bei den Methylderivaten.

Das wirkliche Volumen des Elektrolyten in Lösung, V_r.

Das scheinbare Volumen eines Elektrolyten in Wasser ist oft bedeutend geringer als das Volumen im festen Zustande. Man pflegt dies nicht dadurch zu erklären, daß sich das Volumen der Ionen bei Auflösung wesentlich ändert, sondern dadurch, daß das Wasser bei Auflösung des Elektrolyten infolge von Strukturänderung sein Volumen verkleinert. Aber es ist deshalb nicht gesagt, daß das Volumen des Elektrolyten bei der Auflösung ganz unverändert bleibt.

Das Problem, das wirkliche Volumen eines gelösten Salzes in einer wässerigen Lösung zu finden, ist unter anderen von SCOTT und WILSON[7]) behandelt worden.

Ihre Methode geht darauf aus, durch Extrapolation über die Konzentration der gesättigten Lösung hinaus diejenige Konzentration zu bestimmen, bei welcher die Kompressibilität der Lösung gleich derjenigen des kristallisierten Salzes ist, und sie nehmen an, daß das Lösungsmittel bei dieser Konzentration verschwunden ist, weshalb das scheinbare Molvolumen dann gleich dem wirklichen wäre. Dies nennen sie das *C*-Stadium (Tabelle 13). Sie bemerken jedoch selbst, daß die Extrapolation der Kompressibilität zweifelhaft sein kann, da sie nach Gleichung (2a) bei höheren Konzentrationen durch ein Minimum gehen würde.

SCOTT[8]) hat in einer früheren Arbeit Werte für das wirkliche Volumen des Gelösten berechnet, die er als (wenn auch weniger wahrscheinliche) Maximalwerte betrachtet. Ausgehend von der Beziehung zwischen scheinbarem molarem Volumen und Konzentration extrapoliert er auch hier bis zu der Konzentration, bei der das Lösungsmittel ganz verschwunden ist. Das auf diese Weise erhaltene Molvolumen setzt er wieder gleich dem wirklichen Volumen der Ionen in der Lösung (*M*-Stadium, Tabelle 13).

SCOTT und WILSON finden eine Stütze ihrer Werte für das wirkliche Molvolumen (*C*-Stadium) in den Bestimmungen scheinbarer Volumina bei hohen Drucken von ADAMS[9]). Dieser findet, daß bei verdünnten Lösungen das scheinbare Volumen bei Druckerhöhung kräftig steigt. Für $NaCl$ steigt es von 17·0 cm³/Mol bei Atmosphärendruck und 25° C auf 25·5 bei 10000 Atm., wo es recht konstant geworden ist. Dies kann durch den Strukturzusammenbruch des umgebenden Wassers bei höherem Druck erklärt werden, wodurch die Hauptursache für die Verkleinerung des scheinbaren Volumens des Salzes verschwindet. Er findet auch, daß das Volumen des festen Salzes bei erhöhtem Druck abnimmt (für $NaCl$ von 27·1 cm³/Mol bei Atmosphärendruck auf 26·0 bei 10000 Atm.), d. h. es nimmt ungefähr denselben Wert an wie das scheinbare Volumen des Gelösten bei diesem Druck. Dies ist ja ein Zeichen dafür, daß man unter diesen Umständen (bei 10000 Atm.) das Volumen der Ionen in der Lösung und in dem

---

[7]) A. F. SCOTT und R. W. WILSON, J. physic. Chem. 38 (1934) 951. [8]) A. F. SCOTT, J. physic. Chem. 35 (1931) 3379. [9]) L. H. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 3769.

festen Salz gleichsetzen kann. SCOTT und WILSON halten auch dieses Volumen für das wirkliche der Ionen in der Lösung und finden, daß dasselbe für den von ADAMS untersuchten Fall (*NaCl*) mit ihrem *C*-Wert, 25·7 cm³/Mol, übereinstimmt. Es ist immerhin zu beachten, daß ADAMS' Wert bei 10000 Atm. erhalten wurde. SCOTT und WILSON bemerken an einer anderen Stelle, daß die Kompressibilität der Ionen in einer Lösung nicht als geringer angenommen werden kann als in festem Salz. Das Volumen der Ionen in der Lösung dürfte daher bei gewöhnlichem Druck mindestens gleich groß sein wie das im Kristall, d. h. für *NaCl* 27·1 cm³/Mol.

Eine andere Weise, die Einwirkung des Wassers auf das scheinbare Volumen zu eliminieren, besteht darin, zu einem anderen Lösungsmittel überzugehen, das in möglichst geringem Grade die für das Wasser charakteristischen Strukturänderungen bei Auflösung von Elektrolyten aufweist, aber gleichwohl denselben chemischen Charakter hat. Dies dürfte bei *OH*-haltigen Verbindungen der Fall sein, die eine kleine Kompressibilität aufweisen. Hierher gehören in erster Linie Glycerin mit $\beta = 21·4$ (20° C) und Glykol mit $\beta = 30·7 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn (20° C)[10]) gegenüber einem Wert für Wasser von $\beta = 45·5 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn (20° C). Da eventuelle Veränderungen des Lösungsmittels sich bei höheren Konzentrationen prozentual weniger geltend machen, dürfte das scheinbare Volumen bei den höchsten Konzentrationen dem korrekten Wert am nächsten kommen.

Einige Dichtebestimmungen für Elektrolytlösungen in diesen Lösungsmitteln sind von HERZ und KNOCH[11]) an gesättigten Lösungen in Glycerin und von GIBSON und KINCAID[12]) für verschiedene Konzentrationen in Glykol ausgeführt worden.

Aus den Messungen von HERZ und KNOCH berechnet man nach Gleichung (8) für $\Phi(V_2^0)$ die in Tabelle 11 angegebenen Werte. Das verwendete Glycerin hatte $d_4^{25} = 1·2555$.

Tabelle 11.

	c Mol/l	d_4^{25}	$\Phi(V_2^0)$
$NaCl$	1·671	1·2964	27·1
KCl	1·106	1·2860	37·4
KBr	1·7265	1·3691	42·1
NH_4Cl	2·284	1·2617	40·4

[10]) Siehe E. HIEDEMANN, Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung. Berlin 1939. S. 228. [11]) W. HERZ und M. KNOCH, Z. anorg. allg. Chem. 45 (1905) 262. [12]) R. E. GIBSON und J. F. KINCAID, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 579.

Die so erhaltenen Werte dürften als untere Grenzen anzusehen sein.

Gibson und Kincaid betrachten als wahrscheinlichsten Ausdruck für das Eigenvolumen des Salzes in Lösung das auf Zimmertemperatur reduzierte Volumen in geschmolzenem Zustand und meinen, daß dieses eine untere Grenze in dem partiellen molaren Volumen des Salzes in der Lösung hat. Die letztere Größe wird definiert als diejenige Volumenzunahme, welche eintritt, wenn man ein Mol des Salzes in einer unendlichen Menge Lösung der betreffenden Konzentration auflöst, im Gegensatz zu dem scheinbaren molaren Volumen, wo man die Veränderung bei Auflösung in reinem Wasser berücksichtigt. Die erstere Größe wird in Glykollösung etwas größer als die letztere, doch dürfte dieser Unterschied bei Glycerin kleiner sein. Die Werte von Gibson und Kincaid sind aus Tabelle 13 ersichtlich.

Biltz hat in seinem Buch[13]) ein sehr umfassendes Material betreffs der Volumina von kristallisierten Stoffen zusammengestellt. Ausgehend von gewissen atomphysikalischen Annahmen und Grenzbedingungen hat er auch die glaubhafteste Aufteilung der Molvolumina auf die eingehenden positiven und negativen Ionen hergeleitet. Diese Teile nennt er Rauminkremente. Ein Inkrement würde also gleich dem Volumen des „sphärischen Ions" plus einem gewissen Teil des Zwischenraums sein. Aus diesen Inkrementen sollten sich die Molvolumina der Salze theoretisch additiv zusammensetzen; etwaige abweichende Werte sollten durch Deformationen erklärt werden. Man könnte sie also als den Ausdruck für denjenigen Raum betrachten, den das Ion in „normaler" Umgebung wirklich einnimmt, was in der Zusammenstellung von Biltz bedeutet: zusammen mit einwertigen Ionen. Aus Tabelle 18 in Biltz' Arbeit geht jedoch hervor, daß die Inkremente sogar für die stark deformierbaren Halogenionen bei Berührung mit Ionen höherer Ladung nicht wesentlich verändert werden. (Die F^-- und Cl^--Ionen ändern sich überhaupt nicht.) Es ist daher eine billige Annahme, daß die Änderung des Ionenvolumens beim Übergang vom Kristall zur Lösung auch klein ist.

Biltz hat der Gleichförmigkeit halber alle Ionenvolumina auf den absoluten Nullpunkt umgerechnet. Für meinen Zweck ist es jedoch richtiger, die Werte anzunehmen, die bei Zimmertemperatur gelten, da der Wärmeinhalt der Partikeln sicherlich eine mindestens gleich

[13]) W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934.

große Ausdehnung in der Lösung wie im Kristall hervorruft. Ein Überblick über die in der Arbeit von BILTZ angeführten Temperaturkoeffizienten zeigt, daß die Ausdehnung vom absoluten Nullpunkt bis Zimmertemperatur im Durchschnitt 2·5% beträgt, für Chlorat- und Bromationen jedoch bis zu 4%. Die Inkremente aus der Zusammenstellung von S. 238 bis 241 des Buches von W. BILTZ sind daher in entsprechendem Grade erhöht (Tabelle 12).

Tabelle 12. Rauminkremente V_v einzelner Ionen nach W. BILTZ (umgerechnet auf 20° C).

	V_v cm³		V_v cm³
H^+	0	F^-	10
Li^+	2	Cl^-	20·5
Na^+	7	Br^-	25·5
K^+	16·5	J^-	35
Rb^+	20·5	ClO_3^-	35
Cs^+	26·5	BrO_3^-	37·5
H_4N^+	20	JO_3^-	37·5
Ag^+	9	ClO_4^-	42
Tl^+	19	NO_3^-	29

Tabelle 13. „Wahre Molvolumina" von Salzen in Lösung nach verschiedenen Berechnungsweisen.

	SCOTT und WILSON C-Stadium 35° C Minimum	SCOTT M-Stadium 25° C Maximum	GIBSON u. KINCAID Glykol 25° C Minimum	Glycerin 25° C Minimum	BILTZ korr. Zimmertemperatur
$LiBr$		30·7	27·5		28
$NaCl$	25·7	29·1		27·1	27·5
$NaBr$	31·5	33·1	31·5		32·5
NaJ	41·5	41·7	42·1		42
KCl	35·5	38·4		37·4	37
KBr	41·5	43·0		42·1	42
KJ	51·6	52·2	50·6		51·5
NH_4Cl				40·4	40·5

Die Tabelle 12 enthält die so korrigierten Werte der BILTZschen Inkremente für diejenigen Ionen, die in dieser Abhandlung vorkommen.

Tabelle 13 gibt eine Zusammenstellung der nach verschiedenen Annahmen denkbaren wirklichen Molvolumina in Lösungen. Die

Temperaturunterschiede können Ungleichheiten von höchstens einigen Zehnteln ergeben. Die korrigierten Inkrementwerte stimmen, wie ersichtlich, am besten mit den aus den Glycerinlösungen berechneten Volumina überein, aber sind auch durchweg größer als die Minimalwerte, die aus den Glykollösungen berechnet sind. Mit Rücksicht darauf, was betreffs der Kompressibilität der Lösungsmittel gesagt wurde, müssen die „Glycerinwerte" als die sichereren betrachtet werden, was dadurch bestätigt wird, daß sie höher liegen als die „Glykolwerte". Nur bei NaJ überschreitet der Inkrementwert den als Maximum betrachteten M-Wert.

Berücksichtigt man, daß die Werte für die Eigenvolumina der Ionen nur in ein Korrektionsglied minderen Gewichtes in Gleichung (7) eingehen, so kann man die Unsicherheit von möglicherweise ein paar Prozent, die in V_r bei Anwendung der Inkrementwerte übrig bleibt, als erträglich betrachten im Vergleich mit den übrigen Approximationen (in β_2 und β_1''), die zur Berechnung von E erforderlich sind.

Für diejenigen Ionen, die nicht in den Biltzschen Inkrementtabellen enthalten sind, wurden die Mittelwerte der Ionenvolumina aus möglichst vielen Verbindungen berechnet. Bei den komplexen anorganischen Verbindungen waren keine Literaturwerte zugänglich, weshalb die Dichten der festen Salze bestimmt wurden. Als Pyknometerflüssigkeit wurde Benzol verwendet. Die Werte sind in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14.

	Ionenvolumen cm³		Ionenvolumen cm³
$N(CH_3)_4^+$	73	CNS^-	38
$N(C_2H_5)_4^+$	127	Pikrat⁻	127
		Dinitrophenolat⁻	108
		$[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]^-$	220
		$[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]^-$	150

Berechnung der Kompressibilität der Ionen in Lösungen (β_2).

Da die Volumina der Ionen in Lösungen nach dem obigen nicht allzu verschieden von denen zu sein scheinen, die man aus den Molvolumina der festen Salze berechnen kann, so liegt der Gedanke nahe, daß auch die Kompressibilitäten für die Ionen in der Lösung und in den festen Salzen approximativ gleich sein sollten, da das Volumen und die Kompressibilität eines Stoffes in nahem Zusammenhang mit-

einander stehen. Da die Kompressibilität eines Stoffes kleiner wird, wenn er einem erhöhten Druck ausgesetzt wird, und da ferner der „innere Druck“ auf ein einzelnes Ion größer sein dürfte, wenn es sich in einem Kristall, umgeben von entgegengesetzt geladenen Ionen, befindet, als wenn es in einer Lösung von den Dipolen der Wassermoleküle umgeben ist, so müssen die Kompressibilitäten, die aus den festen Salzen berechnet werden können, untere Grenzen für die Kompressibilitäten der Ionen in Lösungen bilden.

Die Kompressibilitätswerte für ein-ein-wertige Salze, die aus der Literatur erhalten werden konnten[14]), sind in Tabelle 15 aufgeführt. Sie sind ausgedrückt in cm^2/dyn und auf Atmosphärendruck und 20° C reduziert.

Tabelle 15. Kompressibilitäten fester Salze.

	Molvolumen	$\beta \cdot 10^{12}$		$\beta \cdot 10^{12}$
LiF	10	1·5	*CsCl*	6·0
LiCl	20·5	3·4	*CsBr*	7·1
LiBr	25	4·3	*CsJ*	9·3
NaF	15	2·1	NH_4Cl	5·8
NaCl	27	4·2	NH_4Br	6·1
NaBr	32	5·0	$NaNO_3$	3·9
NaJ	41	7·1	$NaClO_3$	5·0
KF	23	3·3	$NaBrO_3$	4·4
KCl	37·5	5·6	*AgBr*	2·8
KBr	43	6·7	$AgNO_3$	3·7
KJ	53	8·5	*TlBr*	5·3
RbCl	43	6·6		
RbBr	49·5	7·9		
RbJ	59·5	9·5		

Die meisten Alkalihalogenide kristallisieren im *NaCl*-Gitter, die *Cs*- und NH_4-Salze sowie *AgBr* kristallisieren im *CsCl*-Gitter.

Es erhellt ohne weiteres, daß innerhalb der Reihe der Alkalihalogenide eine auffallende Additivität in β vorkommt. Wenn man in einem Diagramm (Abb. 2) die Kompressibilität dieser Salze gegen die direkt aus den Dichten bestimmten Molvolumina aufträgt (siehe Tabelle 15), so findet man, daß die Punkte erstaunlich gut längs einer Geraden liegen, die nach dem Ursprung gerichtet ist. Die Bedeutung dieses linearen Verhaltens ist jedoch nicht ohne weiteres klar. Vermut-

[14]) I. C. Slater, Physic. Rev. (2) **23** (1924) 488. Bridgman, Landolt-Börnstein Tabellen, 5. Aufl., Erg.-Bd. I, 27, Erg.-Bd. IIIa, 69.

lich entsteht es durch ein Zusammenwirken der innerhalb der Reihe der Alkalimetallionen und der Halogenionen kontinuierlich variierenden Eigenschaften, die Deformierbarkeit und Deformierungsvermögen bestimmen. Jedoch kann man aus dem linearen Zusammenhang nicht herauslesen, wie sich diese Eigenschaften auf die verschiedenen Ionen verteilen.

Aus den Kompressibilitäten der festen Salze kann man jedoch durch die unten angeführte Überlegung die wahrscheinliche Größenordnung und die innere Rangordnung für die einzelnen Ionen erhalten.

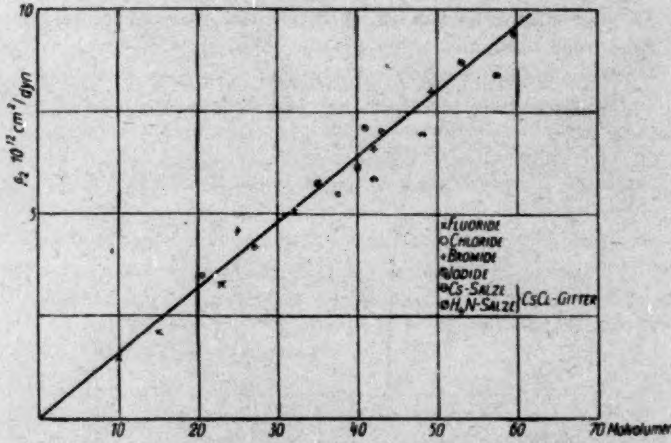


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Molvolumen und Kompressibilität fester Salze.

Etwas anderes ist für den vorliegenden Zweck nicht nötig, da β_2 nur in geringem Grade auf die Größe des Effektes E einwirkt.

Mit Kenntnis des Aufbaues der Ionen kann man voraussagen, daß ein negatives Ion größere Kompressibilität haben muß als ein positives mit derselben Elektronenkonfiguration, d. h. $F^- > Na^+$, $Cl^- > K^+$, $Br^- > Rb^+$, $J^- > Cs^+$. Nach FAJANS[15]) haben die Rb^+- und F^--Ionen im Gaszustande ungefähr dieselbe Ionenrefraktion, und da diese Größe ein Ausdruck für die Deformierbarkeit der Elektronenschale ist, kann man annehmen, daß die Kompressibilitäten dieser Ionen ungefähr gleich sind. Diese müßten dann auch jedes für sich

[15]) K. FAJANS, Z. Elektrochem. 34 (1928) 508.

gleich oder in Lösung etwas größer als die Kompressibilität des festen Rubidiumfluorids sein. Dieser letztere Wert ist nicht gemessen worden, aber mit Kenntnis des betreffenden Molvolumens (27 cm³) kann man aus Abb. 2 $\beta = 4{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn ablesen. Für die Rb^+- und F^--Ionen haben wir daher $\beta_2 = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn angenommen. Wenn man für das kleine positive Li^+-Ion die Kompressibilität Null annimmt, hat man ein paar Anhaltspunkte für die Schätzungen. Hiermit würde man für die Alkalimetallionen ungefähr folgende Werte für $\beta \cdot 10^{-12}$ erhalten: $Li^+ = 0$, $Na^+ = 1{\cdot}5$, $K^+ = 3{\cdot}5$, $Rb^+ = 4{\cdot}5$ und $Cs^+ = 5{\cdot}5$.

Die höchste gemessene Kompressibilität für ein Alkalihalogenid ist $9{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$ für RbJ. (Da die Cs-Halogenide im $CsCl$-Gitter mit der Koordinationszahl 8 statt der Koordinationszahl 6 beim $NaCl$-Gitter kristallisieren, verursacht dies eine geringere Kompressibilität.) Die Kompressibilität des J^--Ions kann man daher unter keinen Umständen zu weniger als $10 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn annehmen. Wenn man den Wert für das J^--Ion auf $11 \cdot 10^{-12}$ ansetzt, so erhält man die folgenden Werte für die negativen Ionen: $F^- = 4{\cdot}5$, $Cl^- = 7$, $Br^- = 9$, $J^- = 11 \cdot 10^{-12}$.

Was in Wirklichkeit die Kompressibilität (Deformierbarkeit) der Ionen bestimmt, ist die Größe der entstehenden Abstoßungskräfte, und diese hängen ihrerseits von den Kräften ab, durch welche die vorhandenen Elektronen gebunden sind. Die verschiedene Elektronenbeweglichkeit (und damit verschiedene Kompressibilität) kann man jedoch wohl aus anderen Eigenschaften der Ionen herauslesen, z. B. dem Vermögen der Anionen, Komplexverbindungen einzugehen. Nach Messungen von LEDEN[16]) nimmt dieses Vermögen in der Ordnung ClO_4^-, NO_3^-, F^-, CNS^-, Cl^-, Br^-, J^- zu. Infolgedessen müßte man ClO_4^- und NO_3^- niedrige Kompressibilitätswerte zuordnen, beispielsweise $ClO_4^- = 2$ und $NO_3^- = 4$, während man CNS^- auf $5 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn ansetzt. Der Vergleich der Kompressibilitäten von Silbersalzen und Natriumsalzen weist in die gleiche Richtung:

$$AgBr = 2{\cdot}8,\quad AgNO_3 = 3{\cdot}7,\quad NaBr = 5{\cdot}0,\quad NaNO_3 = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-12}.$$

Da das Ag^+-Ion infolge seiner nicht edelgasähnlichen Elektronenstruktur nach FAJANS[17]) bedeutend größeres deformierendes Vermögen hat als das Na^+-Ion, kann man den großen Unterschied in den Kompressibilitäten von $NaBr$ und $AgBr$ durch die kräftige Deformation erklären, die das Br^--Ion im letzteren Falle erfahren hat. (Beide Salze kristallisieren im $NaCl$-Gitter, und sowohl die Na^+- als auch die

[16]) I. LEDEN, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 160. [17]) K. FAJANS, loc. cit., S. 506.

Ag^+ Ionen haben kleines Volumen.) Beim Nitrat ist dagegen der Unterschied unbedeutend, was darauf hindeutet, daß das Nitration dem Deformierungsversuch des Ag^+-Ions besseren Widerstand entgegenstellt.

Auch wegen des Baues der ClO_4^-- und der NO_3^--Ionen[18]) ist es glaubhaft, daß die Elektronenbeweglichkeit gering ist. Das ClO_4^--Ion ist tetraederförmig mit dem siebenwertigen Cl-Ion im Zentrum, das NO_3^--Ion plan und triangulär mit dem fünfwertigen N-Ion im Zentrum, weshalb Voraussetzungen dafür gegeben sind, daß die Sauerstoffionen stark deformiert werden können.

Die ClO_3^-- und BrO_3^--Ionen haben Pyramidenstruktur mit dem Zentralatom an der Spitze. Ihre Na-Salze zeigen trotz einigermaßen gleicher Molvolumina etwas größere Kompressibilitäten als das Nitrat, weshalb das β_2 der ClO_3^--, BrO_3^-- und auch der JO_3^--Ionen auf $5 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn geschätzt wurde.

Die Kompressibilitäten der positiven Ag^+- und Tl^+-Ionen dürften klein sein; sie wurden auf eine bzw. zwei Einheiten geschätzt.

Betreffs der übrigen fraglichen Ionen gibt es kaum irgendwelche Anhaltspunkte. Als wahrscheinliche Grenzwerte für die positiven Ionen kann man 1 und 10 setzen, für die negativen 5 und 15 ($\cdot 10^{-12}$ cm²/dyn).

In Tabelle 16 stellen wir die so erhaltenen Werte von β_2 zusammen:

Tabelle 16.

	$\beta_2 \cdot 10^{12}$		$\beta_2 \cdot 10^{12}$		$\beta_2 \cdot 10^{12}$
H^+	0			NO_3^-	4
Li^+	0	$N(CH_3)_4^+$	1—10	ClO_3^-	5
Na^+	1·5	$N(C_2H_5)_4^+$		BrO_3^-	5
K^+	3·5			JO_3^-	5
Rb^+	4·5			ClO_4^-	2
Cs^+	5·5	F^-	4.5	CNS^-	5
NH_4^+	4	Cl^-	7	Pikrat$^-$	5—15
Ag^+	1	Br^-	9	Dinitrophenolat$^-$	
Tl^+	2	J^-	11	anorg. Komplex-Ionen	

Berechnung der Kompressibilität β_1'' der Wassermoleküle.

Es scheint schwer zu sein, sich über die Größe der „normalen" Kompressibilität der Wassermoleküle auszusprechen.

Nach Bernal und Fowler[19]) könnte man diese gleich der Kompressibilität des Eises setzen, solange dieses dieselbe Struktur bei-

[18]) Siehe O. Hassel, Kristallchemie. Leipzig 1934. S. 65. [19]) J. D. Bernal und R. H. Fowler, loc. cit., S. 522.

behält. Mit den in ihrer Arbeit zitierten Zahlen von BRIDGMAN würde das Volumen des Eises bei einer Druckerhöhung auf 2000 Atm. um 3% sinken, was einer Kompressibilität von $15 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn entspricht. Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck müßte sie höher sein.

RICHARDS und SPEYERS[20]) haben eine direkte Bestimmung der Kompressibilität des Eises bei −7° C gemacht und als Wert $12 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn gefunden, mit Gültigkeit zwischen 100 und 500 Atm. In dieser Arbeit wird jedoch angeführt, daß BRIDGMAN glaubhaft gemacht hat, daß die Kompressibilität des Eises einen großen positiven Temperaturkoeffizienten hat.

Die durchweg niedrigen Kompressibilitäten der Metalloxyde (einige wenige Einheiten) sprechen gegen einen allzu hohen Wert für das Wassermolekül, da auch in diesem das Sauerstoffion durch die zwei Wasserstoffionen deformiert ist.

Als einen approximativen Wert haben wir $\beta_1'' = 15 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn angenommen.

Wir möchten darauf hinweisen, daß dieser Wert nur in die Berechnung von E_0 für die kleineren Ionen eingeht.

Berechnung des Effektes der Ionen auf Wasser bei unendlicher Verdünnung, E_0.

Die für die Berechnung von E_0 erforderlichen Größen sind nun bekannt. In Gleichung (13) setzt man die Werte von $\Phi(V_2^0)$ aus den Tabellen 2 und 3, von $\Phi(K_2^0)$ aus Tabelle 6 und 7, von V_c aus Tabelle 13 und von β_2 aus Tabelle 16 ein.

$$\beta_1 = 45{,}5 \cdot 10^{-12} \quad \text{und} \quad \beta_1'' = 15 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}.$$

Da sämtliche eingehenden Größen betreffs der Ionen additiv sind, braucht man um vergleichbare Werte zu erhalten, z. B. nur E_0 für sämtliche Chloride und sämtliche Kaliumsalze (sie seien gemessen oder additiv berechnet) zu berechnen. Bei der Berechnung haben wir diejenigen Ionen als groß betrachtet, die den Radius oder das Molvolumen des Wassermoleküls 1,38 Å[3]) bzw. 18 cm³ wesentlich überschritten.

Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Der Effekt E_0, der die Wassermenge ausdrückt, die inkompressibel gemacht wird, kann als ein Maß der Wirkung des Ions auf

[20]) T. W. RICHARDS und C. L. SPEYERS, J. Amer. chem. Soc. **36** (1914) 491.

Tabelle 17.

Chloride	E_0	Kaliumsalze	E_0
HCl	29	KF	153
$LiCl$	103	KCl	109
$NaCl$	120	KBr	87
KCl	109	KJ	69
$RbCl$	102	KNO_3	82
$CsCl$	95	$KClO_3$	85
NH_4Cl	58	$KBrO_3$	105
$AgCl$	103	KJO_3	160
$TlCl$	101	$KClO_4$	64
$N(CH_3)_4Cl$	63—77	$KCNS$	61
$N(C_2H_5)_4Cl$	78—103	K-pikrat	200—225
		K-dinitrophenolat	160—180
		$K[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$	200
		$K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$	130

das Lösungsmittel betrachtet werden. Da diese Werte bei unendlicher Verdünnung gelten, wo die Dissoziation der Elektrolyten jedenfalls vollständig ist, setzen sich alle in den Ausdruck E_0 eingehenden Glieder für ein Salz additiv aus den Werten der respektiven Ionen zusammen. Während die wirklichen Ionenvolumina und die wirklichen Kompressibilitäten der Ionen wenigstens approximativ für die einzelnen Ionen angegeben werden konnten, gibt es keine Bestimmung des Wertes von $\Phi(V_2^0)$ oder $\Phi(K_2^0)$ für ein einzelnes Ion, weshalb nur die Differenzen zwischen den E_0-Werten für die Ionen angegeben werden konnten.

Versuch einer Bestimmung von E_0 für einzelne Ionen.

Wenn man für ein Ion oder einige derselben erwarten könnte, daß ihre Wirkung auf das Lösungsmittel sehr gering wäre, könnte man ihr E_0 gleich Null setzen. Geht man in den Serien $Na^+ - Cs^+$ und $F^- - J^-$ zu Ionen mit größerem Molvolumen, so nimmt der Effekt kontinuierlich ab. Um zu untersuchen, inwieweit man bei größeren Ionen eventuell einen konstanten Minimalwert erreicht, wurden auch an einem Teil der Salze mit großem positivem oder negativem Ion Bestimmungen vorgenommen. Obwohl diese Bestimmungen aus verschiedenen Gründen recht unsicher ausfielen (Werte von β_2 und V_v unsicher; Messungen bei geringen Konzentrationen wegen der Schwerlöslichkeit), kann man doch mit Sicherheit sagen, daß ein solch einfacher Zusammenhang zwischen Ionenvolumen und E_0 nicht bei allen Ver-

bindungen existiert. Dies geht auch daraus hervor, daß Chlorat, Bromat und Jodat trotz einigermaßen gleicher Ionenvolumina verschiedene Effekte zeigen. Eine Aufteilung des Effektes kann man daher offenbar mit Hilfe solcher Überlegungen nicht vornehmen.

Übrigens zeigt der z. B. für HJ berechnete Effekt (−11 Einheiten), daß man einem Ion negativen Effekt zuschreiben muß, d. h. es übt eine kompressibilitätsvermehrende Wirkung auf das Wasser aus.

Eine andere Methode, um die Verteilung des Effektes zwischen den positiven und den negativen Ionen zu schätzen, besteht darin, daß man sie mit anderen Größen vergleicht, die gleichfalls Aufschluß über die Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittel geben und für welche eine derartige Aufteilung bekannt ist. Solche Größen sind die Hydratationswärmen, d. h. diejenigen Wärmemengen, die bei der Auflösung von gasförmigen Ionen in Wasser frei werden, oder die Entropieänderungen bei diesem Prozeß.

Beim Vergleich mit den Hydratationswärmen[21]) findet man mindestens Parallelität für E_0 bei den Halogen- und Alkaliionen (außer Li). Da aber teils die Angaben über die Summenwerte nach verschiedenen Verfassern ganz erheblich voneinander abweichen, teils die Aufteilung auf positive und negative Ionen unsicher ist, habe ich vorgezogen, die Aufteilung mit Hilfe der Entropieänderungen vorzunehmen.

Bei Auflösung eines Elektrolyten in Wasser tritt eine Entropieabnahme ein. Diese beruht nach ULICH[22]) auf der „Polarisation und Elektrostriktion der Wassermoleküle, was eine Erhöhung des Ordnungszustandes in der Lösung bedeutet". Diese Entropieabnahme kann als eine scheinbare Entropieabnahme des gelösten Salzes bei Auflösung aufgefaßt und daher als die Differenz zwischen der Entropie des Ions in idealer Lösung und seiner gemessenen partiellen Entropie in der wirklichen Lösung berechnet werden. Die erstere kann theoretisch für jedes Ion berechnet werden, betreffs der letzteren Größe ist es EASTMAN[23]) gelungen, den Absolutwert für das Cl^--Ion zu berechnen. Aus den additiven Beziehungen können so die folgenden Werte für die Entropiedefekte ΔS berechnet werden. Die Werte in Tabelle 18 sind aus KORTÜMS Zusammenstellung entnommen.

[21]) Siehe KORTÜM, loc. cit., S. 58. [22]) H. ULICH, Z. Elektrochem. 36 (1930) 497. [23]) E. D. EASTMAN, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 283. Siehe auch E. LANGE und TH. HERRE, Z. Elektrochem. 39 (1933) 383.

Tabelle 18.

	ΔS cal/Grad		ΔS cal/Grad
F^-	28·8	Li^+	26·9
Cl^-	15·0	Na^+	21·1
Br^-	11·1	K^+	12·5
J^-	6·9	Rb^+	10·3
		Cs^+	8·6

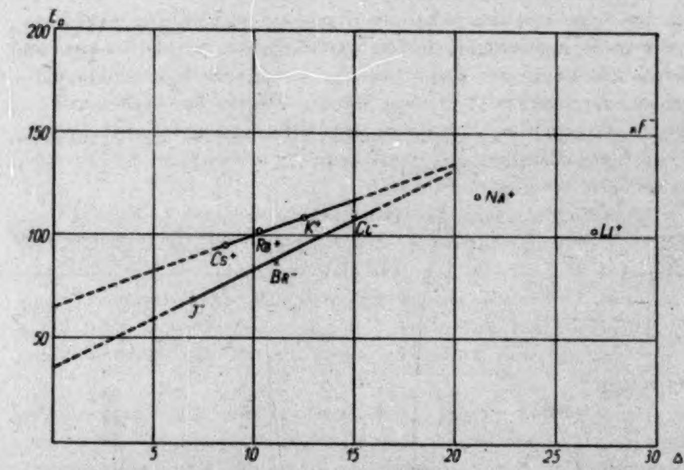


Abb. 3. Zusammenhang zwischen E_0 der Alkalichloride bzw. der Kaliumhalogenide und Entropieänderung bei Auflösung ΔS für die einzelnen Ionen berechnet.

Trägt man diese Werte in einem Diagramm gegen E_0 auf, so erhält man die in Abb. 3 wiedergegebenen Kurven. Nach dem obigen sind E_0 die zu den Cl-Verbindungen der Alkalimetalle und den K-Verbindungen der Halogene gehörigen Werte.

Wenn wir die Kurven bis zum $\Delta S = 0$ extrapolieren könnten, würden wir aus der Kurve der Alkalimetalle den E_0-Wert für das Cl^--Ion, aus der Halogenidkurve E_0 für das K^+-Ion erhalten.

Nach Bernals und Fowlers[34]) Auffassung ist in die Umgebung der größeren Ionen K^+, Rb^+, Cs^+ und Cl^-, Br^-, J^- nur die Struktur des Wassers zusammengebrochen, während die kleinen Ionen Li^+,

[34]) Bernal und Fowler, loc. cit., S. 534.

Na^+ und F^- auch als permanent hydratisiert zu betrachten sind. Einen Vergleich zwischen zwei verschiedenen Äußerungen einer bestimmten Veränderung nimmt man am besten vor, wenn diese Veränderung einfach ist. Wir führen daher die Extrapolationen mit Hilfe der erstgenannten Ionen aus und finden, daß diese Geraden die Ordinatenabschnitte $E_0 = 65$ (Cl^--Ion) und $E_0 = 35$ (K^+-Ion) ergeben.

Die Summe dieser wird 100, ein Wert, der nicht allzusehr von dem für KCl direkt bestimmten Wert, 109, abweicht. Mit Rücksicht auf die Möglichkeiten für das Bestehen von Fehlern sowohl in ΔS als in E_0 kann die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden und dürfte kaum auf einem Zufall beruhen. Versuchsweise kann man daher setzen: $E_0 = 69$ für das Cl-Ion und $E_0 = 40$ für das K-Ion.

Auf Grund dieser Überlegungen würde man für die einzelnen Ionen folgende Werte von E_0 erhalten:

Tabelle 19.

	$(E_0)_{Ion}$		$(E_0)_{Ion}$
F^-	113	H^+	−40
Cl^-	69	Li^+	34
Br^-	47	Na^+	51
J^-	29	K^+	40
NO_3^-	42	Rb^+	33
ClO_3^-	45	Cs^+	26
BrO_3^-	65	NH_4^+	−11
JO_3^-	120	Ag^+	34
ClO_4^-	24	Tl^+	32
CNS^-	23	$N(CH_3)_4^+$	−6 bis + 8
Pikrat$^-$	160—185	$N(C_2H_5)_4^+$	+9 bis +34
Dinitrophenolat$^-$	120—140		
$[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]^-$	>160		
$[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]^-$	> 90		

Die negativen Werte der H^+-, NH_4^+- und eventuell $N(CH_3)_4^+$-Ionen sind an und für sich nicht widersinnig, da diese einen strukturverstärkenden Einfluß auf das Wasser ausüben können. Dies kann auch die Ursache für den im Vergleich mit den anderen Alkaliionen abnorm niedrigen Wert des Li^+-Ions sein[25]), was aber die Möglichkeit einer permanenten Hydratation nicht ausschließt (siehe auch S. 377).

[25]) Siehe Gibson und Kincaid, loc. cit.

Die tetraalkylsubstituierten Ammoniumionen sind nach ULICHS[26]) Schlußfolgerungen aus WALDENS Regel unhydratisiert, was für $N(CH_3)_4^+$ zu stimmen scheint. Diese Übereinstimmung ist möglicherweise nur zufällig, da in der Reihe NH_4^+, $N(CH_3)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$ die Größe E_0 zunimmt.

Das größere Komplexbildungsvermögen der Tl^+- und Ag^+-Ionen scheint keinen abweichenden Wert für E_0 zu bewirken.

Regelmäßigkeiten bei den Anionen sind im obigen gezeigt worden, und andere werden im nächsten Abschnitt dargelegt. Betreffs der organischen und der komplexen anorganischen Anionen sind ihre durchweg sehr großen Effekte bemerkenswert. Vielleicht stehen diese im Zusammenhang mit dem von LANGE[27]) betreffs Pikrat und Dinitrophenolat vermuteten Entstehen von Ionen mit größerer Ladung durch Assoziation der Anionen. Die Konzentrationsabhängigkeit des Effektes E (siehe Tabelle 21) scheint jedoch gegen eine solche Annahme zu sprechen, da die im normalen Falle negative Konzentrationsabhängigkeit von einer Effekterhöhung wegen erhöhter Ionenassoziation bei der Konzentrationserhöhung überlagert werden müßte. LANGE rechnet auch JO_3^- zu denjenigen Ionen, die in geringem Grade assoziieren.

Die obige Diskussion war zum größten Teile unabhängig von der Richtigkeit der vorgenommenen Aufteilung von E_0 auf die einzelnen Ionen. Ein gleiches kann man von den unten ausgeführten Vergleichen sagen.

Vergleich mit einigen anderen Eigenschaften der Lösungen.

Unter den übrigen quantitativ bestimmbaren Effekten, die mit der gegenseitigen Wirkung von Ionen und Lösungsmittel zusammenhängen, heben wir Viscositätsänderungen und Kolloidausflockung hervor.

MERCKEL[28]) hat auf Grund älterer Kompressibilitätsmessungen von RÖNTGEN und SCHNEIDER[29]) für Lösungen von Li^+-, Na^+- und K^+-Halogeniden und Nitrat beobachtet, daß die scheinbare relative Kompressibilität in der Ordnung $Li^+ > K^+ > Na^+$ abnimmt, was einer Zunahme von $-\Phi(K_s)$ und E entspricht. Für die Anionen erhält man

---

[26]) H. ULICH, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 6, II, 169.
[27]) J. LANGE und E. HERRE, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 329. [28]) J. H. C. MERCKEL, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 465. [29]) RÖNTGEN und SCHNEIDER, Ann. Physik 29 (1886) 189.

die Ordnungsfolge $J^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$, d. h. eine entsprechende Zunahme von E in dieser Reihenfolge. MERCKEL weist darauf hin, daß diese Reihenfolge der Ionen in der sogenannten lyotropen Reihe wiederkommt. Beispiele für eine Menge anderer Eigenschaften von Lösungen, die qualitativ diese Reihe wiedergeben, findet man bei FREUNDLICH[30]).

BÜCHNER und Mitarbeiter[31]) haben versucht, die Ordnungsfolge innerhalb der Reihe mehr quantitativ wiederzugeben, wobei sie Messungen über die Ausflockung von hydrophilen Kolloiden, Gelatine-, Agar- und Hämoglobinsolen durch einen Elektrolyten oder eine

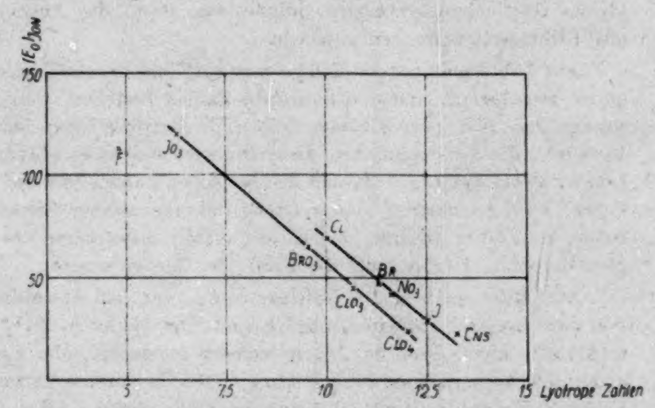


Abb. 4. Zusammenhang zwischen lyotropen Zahlen und E_0 der einzelnen Anionen.

Mischung von Elektrolyten verwendeten. Es ist von Vorteil, daß diese Werte unabhängig von der Art des ausflockenden Kolloids zu sein scheinen. MERCKEL hat dann gezeigt, daß diese sogenannten lyotropen Zahlen für die Anionen in einer linearen Beziehung unter anderem zur Viscosität[32]) und der Verschiebung des Dichtemaximums für die verschiedenen Elektrolytlösungen[29]) stehen. Es kann daher von einem gewissen Interesse sein, die quantitativen Ausdrücke E_0 für die Wirkung der Elektrolyten auf die Kompressibilität des Wassers

---

[30]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. Leipzig 1930. [31]) E. H. BÜCHNER und D. KLEIJN, Proc. Acad. Amsterdam **30** (1927) 740. E. H. BÜCHNER und G. POSTMA, Proc. Acad. Amsterdam **34** (1931) 69. E. H. BÜCHNER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 288. Kolloid-Z. **75** (1936) 1. [32]) J. H. C. MERCKEL, Kolloid-Z. **73** (1935) 67.

mit den lyotropen Zahlen zu vergleichen. Dabei erhält man ja gleichzeitig einen Vergleich mit der Viscosität der Lösungen usw.

Die von MERCKEL durch Ausflockungsversuche bestimmten lyotropen Zahlen (nach der sogenannten N-Skala) lauten:

F^-	JO_3^-	BrO_3^-	Cl^-	ClO_3^-	Br^-	NO_3^-	ClO_4^-	J^-	CNS^-
(4·8)	6·25	9·55	10	10·65	11·3	11·6	12·0	12·5	13·2

Den Wert des Fluoridions erhielt MERCKEL durch Vergleich mit den Viscositätswerten. In dieser Skala bedeutet ein hoher Wert ein kleines Ausflockungsvermögen, mindestens, wenn die Ausflockung mit Elektrolytmischungen geschieht.

Aus Abb. 4 geht hervor, daß gewisse auffällige lineare Zusammenhänge zwischen E_0 und den lyotropen Zahlen bestehen, wenigstens solange man sich innerhalb von Reihen gleichartiger Ionen befindet. Inwieweit die vorkommenden Abweichungen von einer allgemeinen Linearität auf Fehlern in E_0 und den lyotropen Zahlen oder auf wirklichen Verschiedenheiten in der Größe der gemessenen Effekte beruhen, ist schwer zu entscheiden; die letztere Alternative erscheint glaubhafter im Hinblick auf die Größe der Abweichungen.

Eine Berechnung des Fehlers in E_0 zeigt, daß Abweichungen von zwei bis drei Einheiten möglich sind. Die Fehler in $\Phi(\bar{V}_2^0)$ und $\Phi(K_2^0)$ sind klein, wenn das Ion in mehrere gemessene Salze eingeht; andernfalls kann man sie auf $\pm 0·3$ bzw. $\pm 0·5$ Einheiten schätzen. Die Fehler in V_c kann man zu $\pm 0·5$ cm³ annehmen, die in β_2 zu $\pm$ (1—2) und schließlich die in β_1^* zu ± 5 Einheiten. Die Unsicherheit in E_0 beruht in überwiegendem Grade auf dem Korrektionsglied in Gleichung (7).

Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit von E.

Nach Gleichung (7) müßte E proportional mit $\sqrt{c}$ sein. Der Koeffizient $\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}$ setzt sich aus $\frac{\partial \Phi(\bar{V}_2)}{\partial \sqrt{c}}$ und $\frac{\partial \Phi(\bar{K}_2)}{\partial \sqrt{c}}$ zusammen, welche in gewissen Fällen Abweichungen von der Additivität gezeigt haben. Für ein bestimmtes Ion kann man daher nicht exakt die Konzentrationsabhängigkeit von E wiedergeben. Da aber die Additivität in großen Zügen vorhanden ist, kann man derartige Berechnungen als eine erste Approximation gutheißen. Bei den Alkalichloriden, den Bromiden und Jodiden war die Additivität in allen Fällen gut.

Mit den aus Tabelle 2, 3, 8 und 9 entnommenen Werten, möglichst korrigiert in bezug auf Additivität, erhält man die in den Tabellen 21 und 22 wiedergegebenen Werte von $\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}$ für die Natriumsalze und die Chloride. Spalte 5 gibt den Effekt der Ionen bei unendlicher Verdünnung nach Tabelle 19 an.

Aus der Tabelle 20 geht die Parallelität von $-\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}$ und dem E_0 des Anions hervor. Trägt man diese Größen gegeneinander auf (Abb. 5),

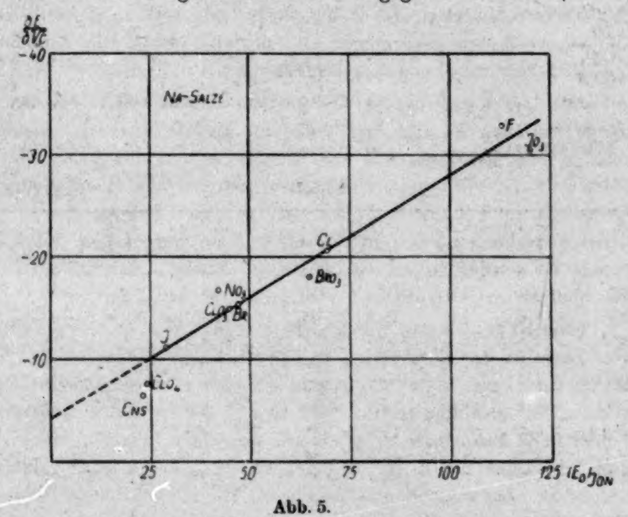


Abb. 5.

so findet man, daß man eine Gerade durch die Punkte für Cl^-, Br^- und J^- ziehen kann. Auf diese fällt auch der Punkt für ClO_3^-, während die übrigen Ionen in der Nähe der Geraden liegen. Es ist auffällig, daß für diese letzteren Ionen entweder Mängel in der Additivität der Neigungswerte direkt aufgezeigt wurden (NO_3^-, ClO_4^-, F^-) oder dieselbe nicht geprüft wurde, da nur ein Salz gemessen wurde (CNS^-, BrO_3^-, JO_3^-). Für diejenigen Ionen, welche auf der Geraden liegen, gilt die Additivität gut.

Diese Gerade stellt also die $-\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}$-Werte für die Natriumsalze dar. Denkt man sich ein Na-Salz, dessen Anion den Effekt $E_0 = 0$

Tabelle 20.

	$\frac{\partial\Phi(\bar{V}_2)}{\partial\sqrt{c}}$	$\frac{\partial\Phi(\bar{K}_2)}{\partial\sqrt{c}}$	$-\frac{\partial E}{\partial\sqrt{c}}$	$(E_0)_{Anion}$	$-\left(\frac{\partial E}{\partial\sqrt{c}}\right)_{Anion}$
NaF	2·3	etwa 16	33	113	29
NaCl	2·3	10·4	20·6	69	16·5
NaBr	2·0	7·9	15·3	47	11·2
NaJ	1·6	5·8	11·1	29	7·0
$NaNO_3$	2·6	8·8	16·7	42	12·6
$NaClO_3$	2·0	7·7	14·9	45	10·8
$NaBrO_3$	2·7	9·4	18·0	65	13·9
$NaJO_3$	2·5	15·0	30·5	120	26·4
$NaClO_4$	2·6	4·6	7·5	24	3·4
NaCNS	1·5	3·6	6·4	23	2·3
Na-pikrat	etwa 5	88	etwa 190	160—185	etwa 185
Na-dinitrophenolat	etwa 5	30	etwa 60	120—140	etwa 55

Tabelle 21.

	$\frac{\partial\Phi(\bar{V}_2)}{\partial\sqrt{c}}$	$\frac{\partial\Phi(\bar{K}_2)}{\partial\sqrt{c}}$	$-\frac{\partial E}{\partial\sqrt{c}}$	$(E_0)_{Ion}$	$-\left(\frac{\partial E}{\partial\sqrt{c}}\right)_{Kation}$	$-\left(\frac{\partial E}{\partial\sqrt{c}}\right)_{Kation} : (E_0)_{Kation}$
HCl	1·1	1·9	3·1	−36	−14	0·39
LiCl	1·6	9·0	18·2	34	1·7	0·05
NaCl	2·3	10·4	20·6	51	4·1	0·08
KCl	2·5	11·6	23·0	40	6·5	0·16
RbCl	2·4	11·4	22·7	33	6·2	0·19
CsCl	2·4	11·8	23·5	26	7·0	0·27
NH_4Cl	1·5	6·4	12·5	−11	−4·0	0·36
AgCl	2·2	8·5	16·5	34	0	0
TlCl	1·8	7·0	13·6	32	−2·9	−0·09

hätte, müßte offenbar auch die Konzentrationsabhängigkeit dieses Salzes ganz dem Na^+-Ion zuzuschreiben sein. Durch Extrapolation auf $E_0 = 0$ erhält man also den $\frac{\partial E}{\partial\sqrt{c}}$-Wert des Na^+-Ions $= -4{\cdot}1$. Es wäre also möglich, Werte für die Konzentrationsabhängigkeit des Effektes bei den einzelnen Ionen zu erhalten, allerdings mit Vorbehalt für die Abweichungen, die durch mangelnde Additivität bedingt werden.

Eine gleiche Berechnung für die Kationen kann man nicht ausführen, da die Konzentrationsabhängigkeit im allgemeinen weniger spezifisch ist als bei den Anionen und da auch die Effekte, wie schon aus den E_0-Werten hervorging, komplizierter sind.

Ausgehend von dem Wert für das Na^+-Ion erhält man die Werte für $-\left(\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}\right)_{\text{Ion}}$, wie sie in Spalte 6 in den Tabellen 20 und 21 wiedergegeben sind.

Eine Erklärungsmöglichkeit für eine negative Konzentrationsabhängigkeit von E ist folgende. Wenn jedes Ion eine mit dem Abstand vom Ion abklingende Wirkung auf das Lösungsmittel ausübt, so erreicht diese Wirkung bei unendlicher Verdünnung ihre volle Kraft. Bei stärkerer Konzentration kommen die Ionen einander näher, die Konkurrenz um das Lösungsmittel wird erhöht, und da dieses weniger kompressibel wird, je mehr es vorher beeinflußt war, so ist das Resultat eine Verkleinerung des Effektes per Mol gerechnet.

Bei den Anionen herrschte durchweg direkte Proportionalität zwischen $-\left(\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}\right)_{\text{Ion}}$ und E_0 (außer möglicherweise bei ClO_4^-, CNS^- sowie Pikrat$^-$ und Dinitrophenolat$^-$). Dies würde nach dem obigen bedeuten, daß das Abklingen des Effektes von dem Ion lediglich von der totalen Größe desselben bei unendlicher Verdünnung abhängt, d. h. daß die Abklingkurve für verschiedene Ionen ungefähr dasselbe Aussehen hat.

Bei den positiven Ionen bemerkt man die im Verhältnis zu E_0 geringe Konzentrationsabhängigkeit bei Ag^+, Tl^+, Li^+ und auch bei Na^+ (siehe die letzte Spalte in Tabelle 21). Dies würde bedeuten, daß der Effekt hauptsächlich auf das Gebiet in der Nähe des Ions lokalisiert wäre. Betreffs Li^+ und Na^+ widerspricht dies nicht der Vermutung, daß diese Ionen Vorliebe für „chemische" Hydratation haben sollten (siehe S. 371). Nach SCOTT und WILSON[7]) weisen auch die $\Phi(V_2)-\sqrt{c}$- und die $\Phi(K_2)-\sqrt{c}$-Kurven der Lithiumsalze Unregelmäßigkeiten bei höheren Konzentrationen auf, was darauf hindeuten könnte, daß die Diskontinuitäten in der Abklingkurve des Kraftfeldes des Ions sich hier geltend machen.

Das Ag^+-Ion ist ja für sein Komplexbildungsvermögen bekannt und dürfte wohl auch Aquoionen bilden können, was seinen niedrigen Wert für $-\left(\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}\right)_{\text{Ion}} : (E_0)_{\text{Ion}}$ erklären würde.

Für die übrigen positiven Ionen ist das Verhältnis $\left(\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}\right)_{\text{Ion}} : (E_0)_{\text{Ion}}$ keineswegs konstant, aber von derselben Größenordnung wie das entsprechende Verhältnis für die Anionen (0·24).

Bei den tetraalkylsubstituierten Ammoniumsalzen zeigt die Neigung sowohl der $\Phi(\overline{K}_2)$ als auch der $\Phi(\overline{V}_2)$-Linien, daß keine Additivität vorliegt. Es wäre daher sinnlos, die Neigungswerte für die einzelnen Ionen zu berechnen. Deshalb sind hier die Werte der einzelnen Salze angegeben (Tabelle 22).

Tabelle 22.

	$\frac{\partial \Phi(\overline{V}_2)}{\partial \sqrt{c}}$	$\frac{\partial \Phi(\overline{K}_2)}{\partial \sqrt{c}}$	$-\frac{\partial E}{\partial \sqrt{c}}$	E_0 etwa
$N(CH_3)_4Cl$	0	6·5	14	70
$N(CH_3)_4J$	2	9·0	18	30
$N(C_2H_5)_4Cl$	−5	4·8	15	85
$N(C_2H_5)_4J$	−3	10·0	25	45

Bemerkenswert ist, daß das Jodid sogar erheblich größere Konzentrationsabhängigkeit als das Chlorid zeigt. Behufs Erklärung dieser speziell ausgeprägten Anomalien muß man wohl auf den „unbekannten physikalischen Effekt" hinweisen, auf den LANGE[33]) zurückgegriffen hat, um die entsprechenden Anomalien bei der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten und des Koeffizienten für das Leitvermögen bei diesen Salzen zu erklären. Denselben Effekt könnte man dann für die weniger hervortretenden Anomalien bei anderen Salzen verantwortlich machen (siehe S. 358).

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. BODFORSS, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat und mir bei Anschaffung der Apparatur behilflich gewesen ist, für das wohlwollende Interesse, mit dem er meinen Untersuchungen folgte, meinen herzlichen Dank aussprechen.

[33]) J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 147.

Lund, Institut für Physikalische Chemie an der Universität. März 1943.

Zur Löslichkeit der Nicotinsäure (β-Pyridincarbonsäure, Vitamin B Faktor).

Von

L. Hertelendi.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 43.)

Die Löslichkeit der Nicotinsäure wurde bei verschiedenen Temperaturen in folgenden Lösungsmitteln bestimmt: Wasser, Methylalkohol (wasserfrei), Äthylalkohol (96·5 volumprozentig), Äthylacetat (wasserfrei), Aceton (wasserfrei), Trichloräthylen.

Die Nicotinsäure wurde aus Nicotin durch Oxydation mit Salpetersäure hergestellt[1]). Aus dem durch die Oxydation entstandenen Nicotinsäurenitrat wurde die Salpetersäure mit Natronlauge abgespalten und die Nicotinsäure aus Wasser mehrmals umkristallisiert. Die Kristallisation wurde so oft wiederholt, bis sich mit Diphenylamin keine Nitratreaktion mehr zeigte. Die so erhaltene Nicotinsäure hatte den Schmelzpunkt 233° bis 234° (unkorrigiert).

Die Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt und mit Ausnahme von Äthylalkohol vom Wasser befreit.

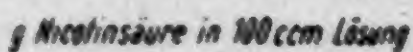
Die Löslichkeit wurde folgendermaßen bestimmt: das Lösungsmittel wurde bis zum Sieden erhitzt, dann wurde Nicotinsäure im Überschuß zugesetzt, in Flaschen aus wärmebeständigem Glas gegossen, durch einen mit Thermometer versehenen Gummistöpsel verschlossen und im Thermostat 5 bis 6 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit wurden die Flaschen mehrmals kräftig geschüttelt. Dann wurden die Flaschen stehen gelassen, bis sich die ungelöste Nicotinsäure abgesetzt hatte, wonach die Temperatur abgelesen wurde. Mit einer im Thermostat erwärmten Pipette wurden 50 cm^3 der Lösung entnommen, das Lösungsmittel verdampft und die zurückbleibende Nicotinsäure bei 120° getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Daten sind in der Tabelle angeführt. Die Löslichkeit der Nicotinsäure ist in der Abbildung veranschaulicht.

---

[1]) H. Gilman, Organische Synthesen. Übersetzt von R. Asmus (Braunschweig 1937). Hier ist auch die Literatur zusammengefaßt.

Tabelle 1. Löslichkeit der Nicotinsäure.

Lösungsmittel	100 cm³ Lösung enthält Nicotinsäure in Gramm					
	1°	20°	42°	60°	80°	88°
Wasser	1·51	1·80	3·30	4·82	7·41	9·15
	0°	20°	45°	62°		
Methylalkohol	0·63	1·00	2·00	3·45		
	0°	20°	45°	62°		
Äthylalkohol (96·5 Vol.-%)	0·64	0·96	2·01	3·40		
	23°	58°				
Äthylacetat	0·60	0·98				
	23°	45°				
Aceton	0·39	1·02				
	23°	70°				
Trichloräthylen	0·02	0·06				



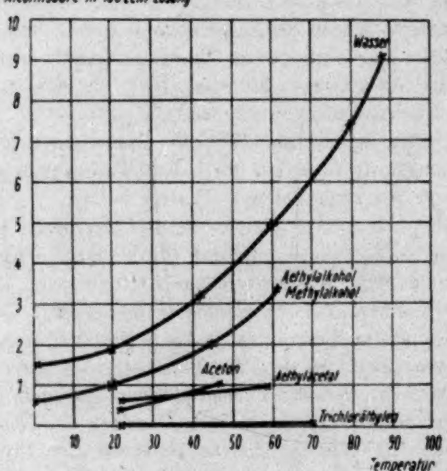


Abb. 1. Löslichkeit der Nicotinsäure.

Budapest, Chemisch-Technologisches Institut der Technischen Hochschule.

April 1943.

Die Fürstl. Jablonowskische Gesellschaft der Wissenschaften

stellt folgende

Preisaufgabe:

„Die Chemie der Proteine“

Gewünscht wird eine nicht zu lange kritische Zusammenfassung der heutigen Kenntnisse auf dem Gebiet der Chemie der Proteine.

Die Bewerbungsschriften sind ohne Namensangabe bis zum 31. Dezember 1945 einzureichen nebst einem versiegelten Umschlag, der auf der Außenseite das Kennwort der Arbeit trägt und inwendig Namen und Anschrift des Verfassers angibt. Die Einsendungen sind an den Archivar der Fürstl. Jablonowskischen Gesellschaft der Wissenschaften, Universitätsbibliothek, Leipzig C 1, Beethovenstr. 6, zu richten. Die Ergebnisse der Prüfung der eingegangenen Schriften werden im März 1946 bekanntgemacht. Als Preis ist ausgesetzt: Preis 500.— RM. Die gekrönten Bewerbungsschriften werden Eigentum der Gesellschaft, für die Drucklegung sorgt die Gesellschaft.

Der Termin für die Ablieferung der im Jahre 1939 gestellten Preisaufgabe ist bis zum 31. Dezember 1944 verlängert worden. Diese Preisaufgabe hat folgenden Wortlaut:

„Welchen Einfluß hat die teilweise oder vollständige Molekülsymmetrie auf die Entstehung, die Stabilität und die Eigenschaften chemischer Verbindungen?“

(Bedingungen und Preis siehe oben.)

Bücherschau.

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. I. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1943. X, 658 S. mit 26 Abb. 20.— RM., geb. 21.80 RM.

Die vorliegende 4. Auflage des bekannten Werkes zeigt gegenüber der seinerzeit besprochenen 3. Auflage[1]) geringere grundsätzliche Änderungen als jene gegenüber den beiden ersten. Jedoch hat der Verfasser auch diesmal nicht nur die inzwischen erschienene Literatur in- und ausländischer Autoren in weitem Ausmaß berücksichtigt, sondern darüber hinaus weitere Ergänzungen und Änderungen vorgenommen. Bemerkenswert ist vor allem der neue Abschnitt über „Merichinone“, in denen insbesondere die grundlegenden Beiträge von E. Weitz aus älterer und neuerer Zeit herausgestellt werden. Der Umfang des Buches hat sich infolge dieser Ergänzungen und Änderungen um etwa 50 Seiten vermehrt.

Das Buch ist als wohlgeordnete Zusammenstellung eines ungeheuren Tatsachenmaterials und vieler theoretischer Beiträge zu den Grundlagen der organischen Chemie ein unentbehrliches Nachschlagewerk und Hilfmittel des Forschers. Vor allem aber dient es dem älteren Studenten als kritischer Führer zu den Problemen der organischen Chemie und ihren Lösungsmöglichkeiten. Darüber hinaus gibt es allenthalben Beiträge zur geschichtlichen Entwicklung früherer und heutiger Vorstellungen. In letzterer Hinsicht scheint es dem Referenten allerdings — dies wurde schon bei der Besprechung der 3. Auflage angedeutet[1]) —, daß des Guten zuviel getan wurde. So reizvoll es für den älteren Forscher ist, den oft verschlungenen Wegen der Entwicklung eines Begriffs oder der Deutung von Erscheinungsgruppen nachzugehen, so verwirrend kann das für den sein, der erst am Beginn eigener forscherischer Tätigkeit steht. Eine straffere Führung des Lesers, bei der sich der Umfang mancher Abschnitte stark kürzen ließe, wäre vielleicht ein Gewinn.

Vielleicht wäre auch bei den zweifellos zu erwartenden weiteren Auflagen eine größere Änderung der gesamten Anlage des Werkes zu erwägen. Im vorliegenden Band I ist an sehr vielen Stellen auf den Band II verwiesen, und zwar sowohl hinsichtlich grundsätzlicher Begriffe und Erscheinungen (z. B. der Mesomerie) wie einzelner Reaktionsweisen (z. B. der Addition und Substitution). Durch Einbeziehung aller grundlegenden Ableitungen in den Band I ließe sich zweifellos eine Straffung erreichen, vieles vereinfachen und manches vermeiden, was heute nicht mehr haltbar ist. Z. B. hat es wohl wenig Zweck, den Leser mit der formal möglichen Tautomerie zwischen Lactam- und Lactim-Formen (etwa bei der Cyanursäure) ausführlich zu beschäftigen, ohne ihn zuvor mit der viel wichtigeren Mesomerie der $CONH$-Gruppe vertraut zu machen, ist doch die Tautomerie hier nicht die Regel, sondern eine sehr seltene Ausnahme, während die Mesomerie das Bild beherrscht. Auch die Chemie der freien Radikale ist nur mittels des Mesomeriebegriffs verständlich. Ähnliche Erwägungen ließen sich an vielen anderen Abschnitten anstellen.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 60.

Diese Bemerkungen sollen jedoch nur Anregungen sein, den unbestrittenen Wert des Buches noch zu steigern. Dem Verfasser wie dem Verlag gebührt aller Dank der Fachwelt, daß sie dieses Buch auch unter den erschwerten Umständen des Krieges in neuer, verbesserter Auflage herausgebracht haben. Die 4. Auflage des Bandes II ist für den Herbst 1943 in Aussicht gestellt. *Bernd Eistert.*

H. Greinacher, Ergänzungen zur Experimentalphysik. Wien: Springer-Verlag 1942. X, 181 S. mit 79 Abb. Brosch. 6.60 RM.

Man kann das vorliegende Büchlein am besten als ein „Denkpraktikum" bezeichnen. Es zeigt dem Hörer der Experimentalphysik-Vorlesung, als deren Ergänzung es gedacht ist, mit schonungsloser Offenheit den Grad seines Könnens, wenn er die 66 verschiedenen Aufgaben aus allen Gebieten der Physik zunächst selbständig zu lösen versucht. Das Buch erfüllt damit, richtig angewandt, eine wichtige Aufgabe beim Studenten, indem es ihn vor der Einbildung bewahrt, den Stoff der Vorlesung verstanden zu haben und die gelernten Grundlagen der Physik auch anwenden zu können. Das Büchlein stellt aber auch eine sehr erwünschte Überleitung von der reinen Experimentalphysik zur theoretischen Physik dar und kann damit eine Lücke schließen helfen, die von vielen Studenten sehr empfunden wird.

Der Verfasser hat aus seiner langjährigen Lehrerfahrung heraus mit großem didaktischem Geschick seine an sich unzusammenhängenden Fragen so ausgewählt, daß eigentlich kein Einzelgebiet von Bedeutung unberührt bleibt. Er zeigt dem Leser, wie er zu einfachen Ansätzen kommt, und führt ihn ohne viel Mathematik zu den Lösungen, wobei er ihn bei jeder sich bietenden Gelegenheit Seitenblicke in die weiteren Zusammenhänge tun läßt und damit seinen Blick für das innere Gefüge der physikalischen Wissenschaft schärft.

Im einzelnen gliedert sich die Folge der Aufgaben in der üblichen Weise: Auf die 11 Fragen der Mechanik folgen 9 aus der Akustik und der Wellenlehre, 9 aus der Wärmelehre und 8 aus der Optik. Weiter folgen 4 Aufgaben aus der Magnetostatik, 4 aus dem Elektromagnetismus, 7 aus der Elektrostatik, 6 aus der Elektrodynamik, 4 aus der Elektrotechnik und 4 abschließende aus der Atomphysik (dort Radiologie genannt).

Neben dem Studenten wird auch der Fachmann das Büchlein mit Freude an der klaren Darstellung durchblättern und nicht ohne Gewinn aus der Hand legen. Der Hochschullehrer der Physik aber wird sich die Studenten wünschen, die die Aufgaben des Denkpraktikums wirklich, wie der Verfasser meint, schon nach dem Lesen der Einleitung selbständig lösen können. *Finkelnburg.*

E. Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 6. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff. XIX, 294 S. mit 96 Abb. Preis geb. 16.— RM.

Die 6. Auflage des Buches von Erich Müller stellt bei der einzigartigen, das ganze Gebiet umfassenden Erfahrung des Verfassers eine überaus wertvolle Bereicherung der wissenschaftlich-analytischen Literatur dar. Der Verfasser hat sowohl den theoretischen Teil wie auch die Methoden der praktischen Ausführung und die Darstellung der Reaktionen, die auf ihre Verwendung zur potentiometrischen

Titration untersucht worden sind, einer deutlich erkennbaren Überarbeitung unterzogen, so daß der Leser in diesem Werke eine Anleitung findet, die bei unübertroffener Klarheit der Behandlung einen Überblick über die große Mannigfaltigkeit der elektrometrisch ausführbaren Bestimmungen gibt. Eine besondere Schwierigkeit hat die Eingliederung der großen Anzahl der in dem Zeitraum seit dem Erscheinen der 5. Auflage hinzugekommenen Bestimmungen geboten. (Neu hinzugekommen sind Bestimmungen, die auf der Verwendung von Wolfram(III)-, Vanadin(II)- und Kupfer(I)-Salz als Reduktionsmittel beruhen und die unter der Bezeichnung Wolframo-, Vanado- bzw. Cuprometrie behandelt sind.)

Vielleicht wäre es ein Vorteil für den Leser gewesen, wenn der Herr Verfasser in dem Bestreben, den Umfang des Werkes nicht stärker als unbedingt notwendig anwachsen zu lassen — es sind bei Berücksichtigung einer sehr großen Anzahl von neuen Arbeiten nur 18 Seiten hinzugekommen —, nicht ganz so weit gegangen wäre, wie es tatsächlich der Fall ist. Es ist zwar an und für sich kein Nachteil, wenn der Leser gehalten ist, sich in die Originalarbeiten zu vertiefen. Allein es gibt doch auch auf dem Gebiet der elektrometrischen Maßanalyse Klippen, deren Überwindung durch kurze Hinweise bei mangelnder Vertrautheit des Lesers mit den analytischen oder physikalischen Grundlagen sicherer gewährleistet werden kann. Das Buch wird ohne Zweifel in den interessierten Kreisen auf stärkstes Interesse stoßen.

W. Böttger.

A. Burkhardt, Technologie der Zinklegierungen. 2., erweiterte Auflage. Berlin: J. Springer 1940. 324 S. mit 525 Abb. Geh. 36.— RM., geb. 37.80 RM.

Bedeutung und Vorzüge dieser nunmehr in zweiter Auflage vorliegenden Monographie sind bereits bei Besprechung der ersten Auflage[1]) hervorgehoben worden. In der Zwischenzeit hat der Einsatz der Zinklegierungen als Austauschwerkstoff, insbesondere auf dem Gebiet gekneteten Materials, sehr erheblich zugenommen. Die theoretischen Erkenntnisse und die praktischen Erfahrungen erweitern sich rasch. Der Verfasser hat es in sehr geschickter Weise verstanden, unter Weglassung von entbehrlich Gewordenem alle erzielten Fortschritte in die neue Auflage aufzunehmen, ohne den Umfang allzu sehr zu erweitern (Zunahme von 68 Seiten). Die neuen Abschnitte betreffen die Abfallverwertung, den Einfluß von Verunreinigungen auf die verschiedenen Legierungsarten, die Herstellung von Schleuderguß und die Verwendung der Legierungen als Lagermetall, die Eigenschaften von Preßerzeugnissen bei verschiedenen Temperaturen, ihre Dauerstandfestigkeit, Maßhaltigkeit und Korrosionsfestigkeit, die Drahtherstellung und die Walzplattierung. Wichtige Erweiterungen haben die Abschnitte über Block- und Formguß, über Matrizenform und Kraftbedarf beim Strangpressen, über die Bedeutung von Wärmebehandlungen und von Nachziehen für die Eigenschaften von Preßstangen, über die Gesenkpressen, die Rohrherstellung, das Walzen und die Blechverarbeitung erfahren.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß mit der Neuherausgabe des „Burkhardt“ ein hervorragender Beitrag zur Verbreitung der Kenntnisse über eine Legierungsgruppe geleistet worden ist, die wir heute mit zu den wichtigsten zu rechnen haben.

E. Schmid.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) 182 (1938) 61.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1942.

System Nr. 9: Schwefel. Teil A. Lief. 1. 60 S. mit 11 Abb. im Text. Geh. 10.— RM.

Es sind die geschichtlichen Angaben über Schwefel, Vitriol usw. bei den verschiedenen Völkern bis zur beginnenden Neuzeit zusammengestellt, die ein allgemeines Interesse bieten, so daß sich das Heft hintereinander lesen läßt. Am Schwefel läßt sich gewissermaßen die Entstehung der wirklichen Chemie und die rückschauend kaum glaublichen intellektuellen Schwierigkeiten dabei verfolgen.

System Nr. 18: Antimon. Teil A. Lief. 1. 226 S. mit 1 Abb. im Text. Geh. 35.— RM.

Auch dieses Heft bringt zuerst die ausführliche Geschichte des Elementes, die Lagerstättenkunde, Mineralien und Wirtschaftsübersicht. Da das Antimon bekanntlich eine große Moderolle in der Heilkunde gespielt hat, ist besonders die Darstellung dieser Zeit von großem Interesse, und die ausgiebige und zum Teil wörtliche Zitierung der Ausführungen von PARACELSUS bestätigt eigentlich seine früher übliche Beurteilung.

System Nr. 22: Kalium. Anhangsband. 220 S. mit 38 Tafeln. Geh. 49.— RM.

Dieser abschließende Teil des Kaliums ist eine von PAUL KOCH verfaßte Monographie über die ozeanischen Salzablagerungen und Lösungen, und zwar der Systeme mit den Ionen $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, Cl' und SO_4'' (also ohne Br', J', BO_3') samt Hydraten. Unter Anwendung von speziellen Symbolen für die Hauptelemente zur Abkürzung, Tabellen und Telegrammstil ist die erstaunliche Fülle von vielen tausend Angaben zusammengepreßt, so daß es wohl kaum eine Frage gibt, die man nicht beantwortet findet über Dampfdruck, osmotischen Druck, Schmelzpunkt usw. Sehr praktisch ist die Zusammenfassung der Diagramme in einem lose beiliegenden Atlas. Auch diese Diagramme sind aus den Angaben vieler Autoren kondensiert, so daß alles in allem eine ganz ungeheure Arbeit in diesen 220 Seiten enthalten ist.

System Nr. 27: Magnesium. Teil A. Lief. 3. 109 S. mit 70 Abb. im Text. Geh. 18.— RM.

Mit diesem Heft beginnt die wissenschaftliche Beschreibung der *Mg*-Legierungen, also ein heute sehr wichtiges Thema. Es werden von den bedeutenderen Zweistoffsystemen unter anderem die mit *Si* und *Ca* behandelt. Selbstverständlich sind stets die Zustandsdiagramme, die physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieben. Einen sehr breiten Raum nehmen die üblichen analytischen Verfahren bei der Untersuchung dieser Legierungen ein, so daß der Spezialist unmittelbar danach arbeiten kann. Damit wird wieder das alte, schwer zu lösende Problem des „Gmelin" zum Bewußtsein gebracht, ob er wirklich allumfassend sein soll oder sich im Interesse von Zeit und Geld (des Käufers) auf die Bedürfnisse des Nichtspezialisten beschränken soll.

System Nr. 65: Palladium. Lief. 2. 320 S. mit 70 Abb. im Text. Geh. 54.— RM.

Mit dieser die Palladiumverbindungen enthaltenden Lieferung ist das Element abgeschlossen. Bemerkenswert ist die zusammenfassende Darstellung der natürlich einen wesentlichen Teil ausmachenden Komplexsalze. Sehr eingehend und fast wie eine Monographie zu lesen ist die etwa den halben Band füllende Behandlung

des Systemes $Pd-H$, wo eine überraschende Fülle des sich mitunter widersprechenden Materiales beigebracht wird, wobei in höchst empfehlenswerter Weise die mehr als 15 bis 20 Jahre alten Arbeiten gar nicht oder nur tabellarisch angeführt sind. Sehr zu begrüßen ist auch, daß nur Spezialisten geläufige Ausdrücke, wie etwa „zeolithischer Wasserstoff" und andere, immer kurz erläutert werden.

System Nr. 68: Platin. Teil B. Lief. 4. 75 S. mit 9 Abb. im Text. Geh. 16.— RM.

Mit dieser Lieferung wird die Darstellung der physikalischen, speziell elektrochemischen Eigenschaften des Metalls beendet und auf 20 Seiten der chemischen. *Pt* ist das wichtigste Elektrodenmetall, so daß die Fülle der Angaben über sein Verhalten als Anode und Kathode, seine Polarisation bei Gleich- und Wechselstrom nicht überraschend erscheint. Interessant ist auch die Übersicht über seine elektrolytische Abscheidung. *v. Wartenberg.*

Neue Bücher.

Skaupy, Franz, Metallkeramik. Die Herstellung von Metallkörpern aus Metallpulvern. Sintermetallkunde und Metallpulverkunde. 3. Aufl. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1943. VIII, 250 S. mit 99 Abb. und 20 Zahlentafeln. Preis kart. 12.— RM.

Niggli, Paul, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. Band II: Kristalloptik und Strukturbestimmung. 3., umgearbeitete Aufl. Berlin: Verlag Gebr. Borntraeger 1943. VIII, 273 S. mit 122 Abb. Preis 8.80 RM.

Steinke, G. E., Kleines physikalisches Praktikum. Anleitung und Protokollbuch. Dresden: Steinkopff 1943. VII, 276 S. mit 132 Abb. Preis 11.— RM.

Finkelnburg, W., Physik. Freiburg: H. F. Schulz 1942. 47 S. Preis 1.80 RM. (Wissenschaftskunde in Einzeldarstellungen, Heft 3.)

Schmidt, A. und K. Fischbeck, Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild. 25 Vorlesungen an der Universität Frankfurt a. M. 2. Aufl. Berlin: W. de Gruyter 1943. XXXI, 826 S. Preis 12.— RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie. System-N. 51: Protactinium und Isotope. 1942. XXIII, 99 S. Preis 19.— RM.

— — Anhang: Zinklegierungen. Patentsammlung. Zusammengestellt von G. Apel. 1. Teil. 1943. 504 S. Preis 51.— RM.

Schikorr, G., Die Zersetzungserscheinungen der Metalle. Eine Einführung in die Korrosion der Metalle. Leipzig: J. A. Barth 1943. XII, 232 S. mit 104 Abb. und 7 Tafeln. Preis 15.— RM., geb. 16.50 RM.

Kieffer, R. und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe. Berlin: Springer-Verlag 1943. IX, 403 S. mit 244 Abb. Preis 27.— RM., geb. 28,20 RM. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band 9.)

Autorenregister von Band 192.

BRANDSTÄTTER, Zur isomorphen Vertretbarkeit der Gruppen: $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-N=CH-$, $-N=N-$ 76.
— Isodimorphie bei einem angeblichen Fall von Mischkristallbildung nach Typus I a 82.
— Die binären Systeme des Cholesterins mit Sarkosinanhydrid und Antipyrin 260.
— siehe KOFLER.
CLUSIUS und SCHANZER, Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren. V. Der Mechanismus der Methanbildung bei der Elektrolyse der Essigsäure 273.
HETRELENDI, Zur Löslichkeit der Nicotinsäure (β-Pyridincarbonsäure, Vitamin-B-Faktor) 379.
JAGITSCH, Eine Bemerkung zu der Arbeit von K. E. ZIMENS: Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase 56.
JANDER und SCHOLZ, Über die Chemie in wasserfreier Blausäure 163.
KOFLER und BRANDSTÄTTER, Das Zustandsdiagramm von Pikrylchlorid: Trinitrotoluol 60.
— — Zur isomorphen Vertretbarkeit der Gruppen $-CH=CH-$ und $-CH_2-CH_2-$ (Zimtsäure und Hydrozimtsäure) 71.
— — Über Mischbarkeit und Molekülverbindungen in der Naphthalingruppe 229.
KUBASCHEWSKI, Zur Thermochemie von Legierungen. XI. Schmelzwärme, Schmelzentropie und Ordnungszustand einiger Gold- und Silberlegierungen 292.
LUNDÉN, Die Kompressibilität von Elektrolytlösungen 345.
NEUHAUS, Orientierte Abscheidung von Alizarin und anderen Anthracenabkömmlingen auf anorganischen Trägergittern 309.
NOWOTNY und ZAHN, Zum Aufbau der Faserproteine 332.
SCHANZER siehe CLUSIUS.
SCHOLZ siehe JANDER.
SPANDAU, Über die Diffusions- und Dialysekoeffizienten der positiv geladenen Elementarionen. Ein Beitrag zur Bestimmung der Hydratation der Elementarionen 211.
STEIN siehe WAGNER.
TEŽAK, Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. IV. Über den Zusammenhang zwischen Kristallisations- und Koagulationserscheinungen bei $AgCl$-Fällungen 101.
WAGNER, Die Ermittlung von Siedetemperaturen und Dampfdrucken durch Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit nach der Federwaagemethode von O. RUFF 85.
— Über die Konzentrationsverteilung von Legierungsbestandteilen, die aus einem Trägergasstrom in einen Metallblock eindiffundieren 157.
— und STEIN, Untersuchungen über die Flüchtigkeit von Chromhalogeniden und über Gleichgewichte bei der Chromierung von Eisen 129.
ZAHN siehe NOWOTNY.

ZIMENS, Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. III. Der Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen. Folgerungen für die Auswertung von EV-Messungen und für die Deutung der Ergebnisse 1.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

BAHRDT, Stöchiometrische Aufgabensammlung 121.
BIJVOET, KOLKMEIJER, MACGILLAVRY, Röntgenanalyse von Kristallen 267.
BRIEGLEB, Atome und Ionen. Band II. Abschnitt I A 124.
BURKHARDT, Technologie der Zinklegierungen 384.
EGGERT und GAJEWSKI, Einführung in die technische Röntgenphotographie 123.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 386.
GREINACHER, Ergänzungen zur Experimentalphysik 383.
Handbuch der Katalyse. I. Band: Allgemeines und Gaskatalyse. III. Band: Biokatalyse 270.
HARFF, Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift 112.
HOUWINK, Chemie und Technologie der Kunststoffe 265.
HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie 383.
JANDER, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum 121.
Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie 268.
KÖHLE, ABC des Chemielaborwerkers 120.
VAN LAMMEREN, Technik der tiefen Temperaturen 125.
MEYER und SEITZ, Ultraviolette Strahlen 122.
MÜLLER, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse 383.
NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. Teil I. 114.
POPPINGA, Verschleiß und Schmierung, insbesondere von Kolbenringen und Zylindern 126.
RIEHL, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz 12[illegible].
SCHEMINZKY, FR. und FR. und BUKATSCH, Elektro-Biologie 280.
SIRK, Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker 121.
SOMMERFELD, Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. I: Mechanik 264.
STAUDINGER, Organische Kolloidchemie 118.
STUART, Kurzes Lehrbuch der Physik 122.
WECKE, Zement 127.
WEIHRICH, Die chemische Analyse in der Stahlindustrie 267.
WITTENBECHER, Chemische Laboratoriumstechnik 266.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1 Sternwartenstraße 8. — Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Kurt Heß und *Erwin Steurer*, Thermische oder mechanochemische Reaktion bei der Schwingmahlung hochpolymerer Stoffe. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 7. 43.)

Erwin Steurer und *Kurt Heß*, Über die Vorgänge bei der [illegible] und dem mechanochemischen Abbau hochpolymerer Stoffe durch Schwingmahlung. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 8. 7. 43.)

N. Riehl und *G. Wirths*, Über die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe von Teilchenmasse und dem Teilchenvolumen. (Eingegangen am 22. 8. 43.)

Ludwig Holleck, Anionen-Reduzierbarkeit und Ionenkonstitution. I. Die kathodische Reduzierbarkeit des Nitrations und der Besonderheiten optischer Befunde. (Mit 22 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 21. 8. 43.)

Robert Juza und *Fritz Grasenick*, Über die magnetische Suszeptibilität von Sauerstoff, der an Kohle, Kieselsäure und Platinmohr bei — 183° C sorbiert ist. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 43.)

Bemerkung.

Wir liefern den Herren Autoren von Originalarbeiten 75 Sonderdrucke kostenlos weitere Sonderdrucke (bis zu 100 Stück) auf Wunsch gegen Erstattung der Verlagskosten. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift,** einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Die Manuskripte werden auf **einseitig** beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf **besonderen** Blättern. **Sämtliche** Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. **Tafeln** auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. K. **Clusius**, München, Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. **Wagner**, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!